UNIVERSITY OF TORONTO
3 1761 01182178 2

The University of Toronto
Chemical Library

A Departmental Library to be under the control of the Professor of Chemistry according to the conditions set out in a letter from the Librarian of the University dated March 21st. 1938.

91

473h

45

NO TRIM

ŒUVRES COMPLÈTES

DE

JEAN-SERVAIS STAS

Chem

JEAN-SERVAIS STAS

ŒUVRES COMPLÈTES

TOME III

(Publié sous la direction de M. W. Spring.)

ŒUVRES POSTHUMES

366411
10. 5. 39.

BRUXELLES
LIBRAIRIE EUROPÉENNE C. MUQUARDT
TH. FALK, ÉDITEUR
LIBRAIRE DE S. M. LE ROI ET DE S. A. R. LE COMTE DE FLANDRE
MÊME MAISON A LEIPZIG

1894

LIBRARY
MAY
21
1978
UNIVERSITY OF TORONTO

QD
3
S8
t.3

TABLE DES MATIÈRES

Pages.

De l'argent 1

Recherches chimiques et études spectroscopiques sur différents corps simples . 202

Du rapport proportionnel entre l'argent et le chlorure de potassium 453

Liste des souscripteurs 541

DE L'ARGENT

INTRODUCTION.

Après la démonstration, faite par mon illustre maître Dumas, de la présence de l'oxygène dans l'argent solidifié, j'ai, *sur le désir qu'il m'en a exprimé,* essayé de soumettre à une revision, aussi complète que possible, les propriétés, les méthodes de préparation du métal successivement employé par moi aux déterminations de poids atomiques et les moyens pratiqués pour rechercher les matières étrangères que ce métal retient dans des conditions données. En ce qui concerne les matières étrangères fixes, cette revision m'a permis de confirmer l'exactitude des faits exposés dans mes *Recherches sur les rapports réciproques des poids atomiques,* et dans mes *Nouvelles recherches sur les lois des proportions chimiques, sur les poids atomiques et leurs rapports mutuels.*

J'ai dit et répété que l'argent pur « se fond et se maintient fondu dans « l'air, à une température suffisante pour se volatiliser, sans se couvrir de « taches ou de coloration quelconque et sans donner de vapeur colorée ».

D'après mes nouvelles investigations, je suis obligé d'ajouter que l'argent privé de gaz se fond au chalumeau partiellement d'abord, complètement ensuite, sans que sa surface fondue s'élève sensiblement et laisse apparaître, à la fusion complète, la moindre bulle. Mon premier soin a été de rechercher si tels sont les caractères de l'argent pur et si le métal employé pour mes travaux antérieurs les réalise. J'ai constaté, avec certitude, que

l'argent pur et l'argent utilisé par moi à différentes époques offrent ces propriétés fondamentales.

Le métal argent contenant, comme c'est souvent le cas, des *traces* seulement de silicium, d'aluminium, de cuivre, de fer, se couvre d'une tache mobile lorsqu'on le fond au chalumeau alimenté à l'hydrogène pur, ou au gaz de l'éclairage et à l'air *en excès,* ou à l'oxygène. Si ces corps étrangers sont en quantité suffisante, la surface de l'argent se ternit en se couvrant complètement d'un voile jaune de silicate d'aluminium et d'argent, d'un brun noirâtre, de silicate d'aluminium, d'argent, de cuivre et de fer, suivant qu'il existe seulement du silicium et de l'aluminium, ou bien du silicium, de l'aluminium, du cuivre et du fer.

Le fait que présente l'argent de se couvrir de taches à sa refonte à l'air se reproduit tant que, par des affinages successifs, il n'a pas été complètement privé de ces corps étrangers. Ainsi, en attaquant successivement par des dissolvants convenables, tels que les acides fluorhydrique et chlorhydrique dilués, les corps oxydés, et en oxydant à nouveau dans une cavité de chaux pure, *ou mieux de phosphate basique de calcium pur* [1], le culot décapé, les taches reparaissent tant que les substances qui leur donnent naissance n'ont pas absolument disparu.

L'argent cuprifère colore, en outre, le dard aérhydrique ou oxhydrique en vert.

Au dard aérhydrique, l'argent pur, *privé de gaz,* se fond sans que la surface du métal s'élève, tandis qu'en fondant au chalumeau l'argent contenant des gaz à l'état de bulles closes, on remarque, dès que la surface fond, qu'elle s'élève sensiblement. En dépassant ce point, une bulle se forme qui *éclate bientôt avec projection de métal,* pour laisser ensuite une

[1] J'ai obtenu le phosphate basique de calcium pur en précipitant une solution ammoniacale d'azotate de calcium pur titrée, par du phosphate ammoniacal d'ammonium dissous et titré, employés en quantités équivalentes, en desséchant ensuite la masse et calcinant très légèrement le phosphate basique calcique pour détruire l'azotate d'ammonium formé.

dépression sur l'argent incomplètement fondu. *Ce caractère distingue l'argent bulleux de l'argent non bulleux.*

L'argent bulleux soumis au laminage fournit des lames à *soufflures* qui se trouent en continuant le laminage.

En appliquant ces moyens d'investigation à l'argent préparé par les méthodes généralement employées, on s'assure aisément combien le métal obtenu laisse à désirer au point de vue de la pureté.

J'ai eu recours à ces différents moyens de recherche, non seulement pour m'assurer de la présence ou de l'absence des matières étrangères, mais pour les éliminer du métal lorsque j'ai eu l'occasion de constater leur existence.

Le fait offert par l'argent contenant les matières étrangères *fixes* indiquées ci-dessus, de se couvrir de taches, est dû à la propriété que possède le métal fondu d'emprunter de l'oxygène au milieu dans lequel s'accomplit la fusion. Cet oxygène, en se *dissolvant* dans le métal, oxyde les corps étrangers combinés à l'argent, et les oxydes produits, insolubles et plus légers que l'argent liquéfié, viennent nager à la surface. Ce qui prouve que la production de taches à la surface de l'argent doit être attribuée à l'oxygène dissous, c'est la possibilité d'opérer la fonte de l'argent *très impur* dans l'hydrogène, sans que le sphéroïde aplati se couvre de la moindre tache, et qu'*en remplaçant l'hydrogène par du gaz tonnant, on aperçoit immédiatement des taches nombreuses.*

En opérant dans des vases en oxyde ou en phosphate calcique basique pur, sur des quantités qui ont varié de *cent* à *trois cents* grammes d'argent pur fondu et saturé, *à son point de solidification,* des gaz au sein desquels la fusion s'est effectuée, j'ai constaté que, lors de la solidification du métal, les gaz dissous se dégagent, *du moins pour la majeure partie.* Si la solidification s'effectue brusquement, les gaz abandonnent le métal à la fois par la surface supérieure et par la surface inférieure du culot. Il se produit sur le haut du culot un véritable *rochage* avec projection de métal, et à la partie inférieure

une infinité de pertuis et de cavernes par lesquels les gaz s'échappent. *Toutefois, une petite quantité de gaz reste emprisonnée dans des bulles closes.*

Si, au contraire, le refroidissement est lent, les gaz dissous s'échappent exclusivement par la surface inférieure du culot, en formant soit des pertuis, soit des cavernes, ou les deux à la fois. *Il reste, dans ce cas également, une petite quantité de gaz emprisonnée dans des bulles closes.*

On observe ces phénomènes, mais à un degré moindre, lorsqu'on opère le refroidissement du métal fondu dans un milieu réducteur, ainsi que je l'établirai plus loin.

Maintenu en fusion dans un creuset de porcelaine avec les carbonates ou les borates de potassium ou de sodium, l'argent leur emprunte du métal de ces sels. Pour s'assurer de la présence du potassium ou du sodium dans le métal ainsi traité, il suffit de le porter au rouge vif dans le dard aérhydrique, pour voir apparaître immédiatement la flamme potassique ou sodique, suivant le borate ou le carbonate employé.

Au rouge sombre, l'argent en barreau semble se désagréger sous l'influence du dard aérhydrique, *si la chaleur est suffisamment prolongée.* Si la désagrégation est réelle, on peut se demander si elle n'est pas due à la perméabilité de ce métal pour les gaz à cette température. En effet, on connaît depuis longtemps la perméabilité de l'argent pour l'hydrogène; M. Troost a démontré qu'à cette température, ce métal est perméable à l'oxygène, à l'azote, à l'anhydride et à l'oxyde carboniques. Lorsque l'argent est chauffé vers 600°, en présence de l'hydroxyde de potassium ou de sodium, le métal alcalin pénètre l'argent qui, par suite de la présence de l'air, entre partiellement en dissolution dans l'hydroxyde fondu. La pénétration de l'hydrate alcalin est telle, qu'elle a fait naître en moi l'idée de profiter de cette propriété pour enlever, au sein de petits culots d'argent, le silicium et l'aluminium qui y étaient contenus, et dont l'élimination est longue et s'effectue avec des pertes sensibles lorsqu'on a recours au procédé des refontes et des décapages alternatifs. A cet effet, j'ai maintenu

au rouge sombre, pendant toute une journée, dans un creuset d'argent pur, des petits culots brillants aplatis de ce métal au sein de l'hydrate de sodium. Au bout de ce temps, l'hydrate sodique s'était fortement chargé d'argent et la surface des culots était devenue complètement mate, de brillante qu'elle était. Après avoir décanté l'hydrate et l'avoir remplacé par une quantité égale, j'ai recommencé le lendemain le traitement. Lorsque j'avais maintenu pendant cinq heures environ le tout au rouge sombre, j'ai constaté que toute la paroi extérieure et le fond du creuset étaient mouillés d'hydrate sodique. J'ai d'abord attribué ce fait à ce que l'hydrate contenu dans le creuset était monté par capillarité et avait découlé ensuite. Quelques instants après ces constatations, le fond du creuset a cédé et a laissé passer tout l'hydrate sodique qu'il contenait.

J'ai soumis à un examen attentif le métal du *creuset* préalablement bien lavé à l'eau pure bouillante, et le métal des *culots*. J'ai reconnu ainsi les faits suivants :

Vers le fond du *creuset*, l'épaisseur des parois avait diminué de moitié; le métal en était devenu *dur* et *très cassant*. Quoique parfaitement lavé à l'eau et maintenu longtemps dans de l'eau en ébullition renouvelée, il colorait en jaune intense la flamme d'un brûleur de Bunsen et la flamme de l'hydrogène. Cette coloration jaune intense a persisté même après la fonte du métal. *Cette fonte s'est effectuée sans que le sphéroïde produit se soit couvert de la moindre tache.*

Pour priver le métal de la propriété de communiquer le caractère sodique à la flamme, il a fallu le maintenir, pendant cinq minutes environ, dans le dard aérhydrique à la température la plus élevée, dans une cavité de chaux pure ou dans une cavité de charbon de cornue purifié, ainsi que je le dis plus loin.

Les *culots* d'argent qui avaient séjourné pendant *dix-sept heures* dans l'hydrate de sodium fondu étaient d'un blanc mat; ils ont présenté la particularité de rendre encore l'eau alcaline après avoir été soigneusement

lavés à l'eau bouillante renouvelée. Ayant cherché l'origine de l'hydrate alcalin, j'ai constaté que ces culots offraient un nombre considérable de petits pertuis en communication avec des cavités. En effet, en chauffant suffisamment les culots qui avaient séjourné longtemps dans l'eau bouillante, ils laissaient échapper par ces petits trous des jets d'une solution d'hydrate sodique. Cependant le métal des culots, après avoir été longtemps chauffé au dard aérhydrique très oxydant, pour éliminer la majeure partie du silicium et de l'aluminium qui y étaient contenus, avait été maintenu longtemps dans le dard rendu réducteur pour enlever l'oxygène dissous et priver ainsi les culots de cavités soit closes, soit en communication avec l'extérieur.

Sans distinction aucune, les nombreux culots dont le métal avait été fondu dans un milieu oxydant et lentement refroidi au sein d'un milieu *réducteur,* dans une cavité de chaux pure, ont offert des cavernes. L'existence de ces cavernes montre, à toute évidence, la présence de *gaz* dans l'argent maintenu en fusion dans *un milieu réducteur,* et le dégagement de ces gaz, ou d'*une partie au moins,* lors de la solidification du métal [1].

Le métal des culots traités à l'hydrate sodique et lavés ensuite soigneusement à l'eau bouillante, fondu au chalumeau aérhydrique dans une cavité de chaux pure, colorait intensément le dard en jaune.

En maintenant l'argent en fusion jusqu'à ce qu'il eût cessé d'imprimer au

[1] Nous avons reconnu, Henri Sainte-Claire Deville et moi, que le platine, l'iridium et le platine iridié fondus et refroidis *brusquement* ou *lentement*, dans un milieu réducteur ou non, se conduisent absolument comme l'argent. Les culots présentent des *cavernes* et renferment en outre des *bulles closes* disséminées dans la masse.

Les chlorures de potassium et de sodium fondus peuvent dissoudre également des gaz, qui se dégagent toutefois par une élévation suffisante de température. Lors de la solidification d'un chlorure alcalin fondu, contenant des gaz en solution, ceux-ci s'en séparent et restent à l'état de bulles disséminées dans le solide lorsque leur quantité est petite; dans le cas contraire, les gaz devenus libres se réunissent vers le milieu en soulevant la partie supérieure du culot.

Les culots de chlorure ne présentent jamais de cavernes.

dard le caractère sodique, sa surface était d'une *netteté* et d'un *brillant* incomparables, propriété que le métal ne possédait pas avant d'avoir été chauffé dans l'hydroxyde sodique.

Le traitement que je viens d'exposer a été appliqué à au delà d'un kilogramme d'argent contenant du silicium et de l'aluminium. *Après l'élimination du sodium,* une partie du métal a été coulée dans de l'eau pure, pour être transformée en grains et en grenailles; une autre partie a été conservée à l'état de culots.

Trois des culots pris au hasard, essayés au dard aérhydrique avec excès d'hydrogène, se sont montrés *non bulleux* à leur surface supérieure, et *légèrement bulleux* à leur surface inférieure. Soumis, après l'essai, au laminage, ils ont fait entendre un cri analogue à celui de l'étain qu'on plie. Les lames, amenées vers l'épaisseur d'un demi-millimètre environ, ont présenté des *soufflures* et ensuite des *trous*. Les culots renfermaient donc des *bulles closes*.

Les grains et les grenailles ont été rochés ou non rochés, suivant la température du métal au moment de sa coulée dans l'eau.

L'examen microscopique de la surface des grains et des grenailles non rochés ne m'a pas permis d'y découvrir l'existence de pertuis ou de cavernes. La refonte au chalumeau aérhydrique des grains et des grenailles non rochés, m'a permis d'y constater la présence de bulles d'une petitesse extrême, renfermant du gaz emprisonné. Je reviendrai plus loin à l'usage que j'ai fait de l'argent à l'état de culot et à l'état de grains et de grenailles.

J'ai profité de l'argent purifié à l'hydroxyde de sodium, suivi d'un affinage énergique, pour rechercher s'il est possible de se procurer ainsi ce métal ne donnant à aucune température le spectre sodique et pour contrôler mes anciennes observations sur la couleur de la vapeur d'argent.

On le conçoit, j'ai rencontré les plus grandes difficultés à me procurer un support destiné à contenir l'argent, et ne donnant pas lui-même la raie sodique à la température de l'ébullition de l'argent. Le seul que j'aie trouvé

a été une cavité de charbon. J'ai eu recours, à cet effet, au charbon de naphte et au charbon de cornue convenablement purifiés [1].

Lorsqu'on chauffe, dans la pointe du dard oxhydrique, l'argent pur dans une capsule de charbon de naphte ou de charbon de cornue purifié, tant que le métal n'entre pas en ébullition, la vapeur qu'il émet est très légèrement *teintée de bleu,* malgré son abondance relative. Dès que la température est suffisamment élevée pour faire bouillir l'argent et abaisser assez la température du dard pour maintenir l'hydrogène en incandescence, le mélange de vapeur d'argent, de vapeur d'eau, d'hydrogène et d'oxyde carbonique

(1) J'ai obtenu le charbon de naphte en décomposant très lentement, à la chaleur *blanche*, de la vapeur de naphte dans un large tube de porcelaine. Le charbon ainsi produit est très dur, d'un gris d'acier; il se taille parfaitement, mais il présente l'inconvénient de voler en éclats lorsqu'on le chauffe sans ménagement convenable. La surface du charbon qui a eu le contact de la porcelaine renferme de la silice et du sodium. Pour éliminer ces deux corps, j'ai exposé pendant plusieurs heures, dans un tube de porcelaine non verni intérieurement, chauffé au blanc, les coupelles à un courant de chlore *sec*. Néanmoins, chauffées au gaz oxhydrique immédiatement après leur sortie du tube en porcelaine et, partant, encore saturées de chlore, elles donnent la raie sodique à l'analyse spectrale, et ce n'est qu'après avoir été exposées pendant quelques minutes au dard oxhydrique, à la température de l'incandescence de l'hydrogène, que la raie sodique diminue d'intensité pour disparaître ensuite complètement.

J'ai reconnu que le *charbon de cornue* purifié est préférable, sous tous les rapports, au charbon de naphte. J'ai réussi à purifier complètement ce charbon, de manière à le priver du fer, du sodium et du silicium qui y existent constamment. Il présente sur le charbon de naphte l'avantage de pouvoir être chauffé brusquement sans voler en éclats.

Le moyen de purification employé consiste à laisser digérer à 100° le charbon de cornue, poreux ou compact, suivant l'usage auquel on le destine, préalablement taillé en plaques, en coupelles, en creusets, en nacelles, en petits cônes, en cylindres creux, en aiguilles, etc., dans de l'eau contenant 10 p. c. d'acide chlorhydrique liquide et 2 p. c. d'iodure d'ammonium, jusqu'à ce que l'acide n'enlève plus trace de fer, ce qui est fort long et exige un renouvellement journalier de près de six semaines pour le charbon de cornue compact. Lorsqu'on a opéré l'élimination du fer, le charbon retient encore de la *silice* et de l'*iode* qui s'y est fixé. On sèche les objets à l'abri des poussières de l'air et on les expose ensuite au *rouge vif* dans un courant de chlore *sec*, maintenu pendant douze heures. Ce charbon, malgré sa compacité, condense beaucoup de chlore; mais celui-ci se perd complètement lorsqu'on le chauffe au rouge sombre dans l'air. *Il se consume sans laisser trace de cendre.*

Le charbon de cornue purifié emprunte à l'air le sodium au même degré que la mousse de platine. On doit conserver *en vase clos*, à l'abri des poussières de l'air, les objets confectionnés en charbon de cornue, et les rougir *à blanc* avant de s'en servir à l'analyse spectrale.

formé aux dépens de la coupelle, est coloré en bleu pâle, ainsi que je l'ai dit dans mes *Nouvelles recherches sur les lois des proportions chimiques,* etc. (voir tome I, page 454). C'est par erreur que des chimistes et des physiciens attribuent une couleur verdâtre à la vapeur d'argent portée à haute température. On n'observe de couleur verdâtre que lorsque l'air dans lequel on exécute l'expérience est *sodique* ou bien que le métal est *cuprifère.*

En répétant ces essais avec le dard oxycarbohydrique, on observe les mêmes phénomènes, c'est-à-dire que l'argent, au-dessous de son point d'ébullition, émet dans ce dard une vapeur à peine teintée de bleu et que, chauffé à l'ébullition, le dard passe coloré en bleu pâle et quelquefois légèrement violacé, d'après la quantité d'oxyde carbonique formée aux dépens de l'oxygène et du carbone de la coupelle.

En remplaçant le dard oxhydrique ou oxycarbohydrique par l'*étincelle,* la *décharge* ou l'*arc électrique,* on observe les mêmes phénomènes avec l'argent pur servant d'électrode. Lorsque l'air est pur, dès que l'étincelle, la décharge et l'arc sont suffisamment forts pour faire apparaître le spectre de l'argent, on constate leur coloration bleu pâle ; si l'air est *sodique* ou si l'argent est *cuprifère,* la coloration vire vers le *vert.*

En me fondant sur ces observations, j'ai attribué à la vapeur de l'argent une couleur bleu pâle.

L'interprétation donnée à ces faits est-elle bien exacte? En effet, la coloration constatée n'est-elle pas due, tant pour le gaz oxhydrique que pour le gaz oxycarbohydrique, à la couleur propre du mélange gazeux porté à l'incandescence, et non pas à la vapeur de l'argent, qui peut être incolore? Je ne le pense pas. En effet, de l'argent absolument pur, celui, par exemple, que l'on obtient par la réduction de l'azotate d'argent privé de toute trace de cuivre, à l'aide du formiate d'ammoniaque, ainsi que je le dirai plus loin, introduit au bout d'une boucle en fil fin de platine pur, colore en bleu très pâle la flamme *obscure* de l'hydrogène et le sommet à peine lumineux d'un brûleur de Bunsen.

En tout cas, on ne saurait, à mon avis, être assez réservé au sujet des conclusions à déduire de l'inspection des flammes. En effet, on admet généralement que la vapeur mercurielle est incolore. Je me suis assuré qu'il en est ainsi jusqu'à la température à laquelle fond le verre le plus réfractaire que l'on puisse produire. En substituant à une coupelle de charbon une nacelle de platine récemment rougie à blanc, et du mercure pur à l'argent, on peut à volonté reproduire les phénomènes observés avec ce dernier métal et le gaz oxhydrique. Le dard qui a passé sur le mercure est absolument incolore ou plus ou moins coloré en bleu pâle, suivant la quantité de chaleur qu'il a cédée au mercure.

En soumettant à l'analyse prismatique la vapeur émanée de l'argent préalablement affiné au creuset de chaux pure ou à la coupelle de phosphate basique calcique et coulé ensuite dans de l'eau, ou simplement *de l'argent réduit par l'acide formique, à l'aide d'éléments privés complètement de sodium,* si le dard oxhydrique ou oxycarbohydrique ne fournit pas la raie sodique, avant de passer sur l'argent contenu dans une *coupelle* ou dans *un cylindre creux de charbon,* on n'observe pas son apparition, quelle que soit l'*élévation de la température* à laquelle est soumise la vapeur de ce métal.

Ainsi que je l'expose plus loin, j'ai été à même de vérifier l'exactitude de ce fait en répétant à plusieurs reprises les observations, lorsque j'ai été assez heureux d'avoir de l'air privé de sodium, au point de ne plus voir apparaître la raie caractéristique de ce métal dans le dard oxhydrique qui y était lancé.

En remplaçant le dard oxhydrique par l'*arc électrique,* l'argent pur ne fournit pas de raie sodique dans l'*air pur,* mais le magnifique spectre électrique de ce métal, qu'on n'observe jamais par l'analyse prismatique de la vapeur d'argent portée à la température de l'iridium *fondu.*

D'après mon expérience, je puis affirmer qu'au dard oxhydrique et dans l'arc électrique, l'argent est irréductible en sodium, à la température de la fusion de l'iridium, et j'ose en dire autant du mercure.

Des méthodes de préparation de l'argent.

Quoique j'aie conservé des quantités relativement grandes du métal dont une partie a servi à l'exécution de mes travaux antérieurs, et qu'au besoin je pouvais me borner à rechercher si ces métaux contenaient de l'oxygène, d'autres gaz ou des matières étrangères, et, dans l'affirmative, en déterminer la quantité, j'ai néanmoins soumis à un examen attentif non seulement les méthodes employées par moi pour me procurer ce métal, mais, comme moyen de contrôle, j'ai eu recours à de nouveaux procédés.

Je vais exposer le plus brièvement possible mes longues recherches et les résultats auxquels je suis arrivé.

I. — ARGENT PROVENANT DE LA RÉDUCTION DU CHLORURE A L'AIDE D'UNE SOLUTION ALCALINE SUCRÉE.

Le chlorure d'argent a été préparé et réduit comme je l'ai exposé dans mes *Nouvelles recherches sur les lois des proportions chimiques*, etc., tome I, pages 449 et 450. Le métal pulvérulent fut fondu dans un creuset de porcelaine, sous une couche de borax mêlé de 5 p. c. de son poids d'azotate de sodium, et coulé ensuite dans une lingotière enduite de kaolin. Après l'enlèvement du kaolin adhérent par le moyen que j'ai indiqué (voir page 450), j'ai obtenu un métal *complètement* privé de silicium et d'aluminium, mais contenant sensiblement autant de sodium qu'un affinage au chalumeau aérhydrique ou aércarbohydrique, opéré sur le métal en fusion, en élimine absolument.

L'élimination du sodium sous le dard aérhydrique entraîne avec elle une perte de 2 p. c. du métal fondu sous le borax.

Avant sa fusion avec le borax mêlé d'azotate sodique, l'argent pulvérulent contenait du silicate d'alumine provenant de l'attaque de la capsule de porcelaine sous l'influence de l'hydrate de potassium employé pour la réduction. Je me suis assuré de l'existence du silicate aluminique en fondant au chalumeau aérhydrique, dans un creuset de chaux du marbre blanc, l'argent pulvérulent. La surface du métal se couvre de taches abondantes de silicate d'aluminium, d'argent, de potassium et de sodium. L'analyse prismatique du dard, qui amène et maintient le métal en fusion, fournit à la fois le spectre potassique et le spectre sodique, qui persistent tant qu'on n'a pas décanté le métal dans une autre cavité de chaux, en laissant le silicate multiple fondu adhérent à la paroi du creuset de chaux. J'ai reconnu qu'il est indispensable de répéter encore, à deux reprises, la refonte et la décantation pour éliminer complètement, par affinage, le silicium, l'aluminium et le sodium retenus par l'argent. Du reste, les *mêmes* creusets de chaux peuvent continuer à servir après qu'on en a détaché, à l'aide d'une cuiller d'argent, le silicate qui est resté attaché aux parois de la cavité.

L'expérience m'a prouvé qu'en agissant ainsi sur une quantité de 100 grammes d'argent pulvérulent à la fois, l'affinage au chalumeau aérhydrique entraîne une perte de 2 p. c. à chaque opération; ce qui ramène le déchet à 6 p. c. du métal pulvérulent mis en œuvre. Cette perte est due à la volatilisation de l'argent. On la constate par le dépôt de globules qui s'effectue sur le chalumeau d'argent employé, ou sur une plaque de chaux sur laquelle on reçoit les vapeurs.

En substituant un dard oxhydrique ou oxycarbohydrique au chalumeau aérhydrique, on peut, dans une seule opération, arriver à l'élimination du silicium, de l'aluminium et du sodium qui se fixent sur la chaux, ainsi que je l'ai dit dans mes *Nouvelles recherches sur les lois des proportions chimiques;*

mais dans ce cas, par suite de la grande volatilité de l'argent à la température excessive du dard, la perte s'élève au *quart* environ du poids du métal pulvérulent employé.

La conclusion logique à tirer de ces faits, est que la réduction du chlorure d'argent par une solution potassique de sucre ne doit pas être effectuée dans *un vase de porcelaine,* et qu'il faut *s'abstenir de fondre l'argent réduit sous une couche de borax mêlé d'azotate sodique.*

J'ai en conséquence repris la préparation de l'argent, en substituant *un grand vase d'argent* à la capsule de porcelaine et en opérant la fusion du métal réduit au chalumeau aérhydrique, dans une cavité de chaux du marbre ou dans une grande coupelle de phosphate de chaux, dont j'avais éliminé le plus possible le sodium d'abord au chalumeau aérhydrique et ensuite au dard oxycarbohydrique.

J'ai opéré sur du chlorure d'argent provenant de la précipitation de l'acide chlorhydrique dilué et en excès par une solution d'azotate d'argent dont j'avais éliminé soigneusement le cuivre et le fer à l'aide d'une quantité suffisante d'argent. Après avoir porté à l'ébullition un excès de solution d'hydrate de sodium à 10 p. c., privé de métaux étrangers, j'y ai délayé le chlorure d'argent et, tout en maintenant le liquide en une douce ébullition, j'y ai ajouté petit à petit une solution concentrée de saccharose dont j'avais séparé, jusqu'à la dernière trace, le cuivre et le fer qu'on trouve dans le sucre le plus pur. A l'ébullition, une solution sodique ou potassique de saccharose réduit aussi facilement le chlorure d'argent qu'une solution de sucre interverti ou de lactose à 60°. Si le saccharose employé ne contient pas de sucre interverti, la solution alcaline sucrée opère la réduction sans se colorer sensiblement.

L'argent ainsi produit est très dense, d'une blancheur parfaite, et très brillant; il n'adhère point à la surface du vase d'argent dans lequel la réduction s'effectue. Je l'ai lavé à l'eau, jusqu'à ce que le liquide de décantation n'eût plus de réaction alcaline. Enfin, je l'ai introduit dans un vase

de platine, où je l'ai arrosé d'eau acidulée par 2 p. c. de son volume d'acide sulfurique pur.

Après un contact de douze heures sous une cloche, je l'ai lavé de nouveau à l'eau pure, jusqu'à disparition complète de réaction acide, et je l'ai laissé séjourner, sous une cloche, au sein de l'eau ammoniacale préparée dans le vase de platine même, en y amenant l'ammoniaque à l'aide d'un tube de caoutchouc; puis je l'ai lavé encore à l'eau pure, en l'abritant autant que possible du contact de l'air du laboratoire. Pendant le lavage, ce métal communique indéfiniment à l'eau pure, mais aérée, la saveur des sels d'argent; l'eau aérée, acidulée à l'acide sulfurique, produit le même effet. Je reviendrai plus loin sur ces faits.

L'argent pulvérulent, lavé à l'eau bouillante dans un vase de platine, introduit encore mouillé au bout d'une boucle en fil fin de platine récemment rougie, a communiqué une coloration sodique extrêmement fugitive à la flamme de l'hydrogène. La coloration sodique n'a pas été, à beaucoup près, aussi intense que celle produite par l'introduction dans cette flamme d'un fil de platine tourné en spirale, qui, après avoir été rougi à blanc, a été abandonné pendant *quinze minutes* dans l'air du laboratoire.

Après la disparition de la coloration sodique par l'élévation de la température, l'argent adhérent à la boucle de platine a pu être volatilisé en grande partie au dard aérhydrique, sans reproduire la coloration sodique. Je dis la coloration sodique, car au moment d'exécuter ces essais, l'air de la salle ou j'opérais était sodique, au point que le dard aérhydrique donnait lui-même la raie sodique d'une manière prononcée.

J'ai séché vers 100°, dans un creuset d'argent qui avait été rougi et rapidement refroidi, l'argent pulvérulent lavé, et j'ai fondu par partie le métal au dard aérhydrique d'abord dans une cavité de chaux qui venait d'être rougie à blanc, pour éliminer le plus possible le sodium. Le métal a coloré très fugitivement le dard en jaune, et la coloration a disparu bien avant la fusion de la totalité de la masse mise en expérience. *Le métal s'est liquéfié*

sans se couvrir de la moindre tache. J'ai coulé dans l'eau froide l'argent fondu convenablement refroidi, dans un milieu réducteur, de manière à le transformer en grenaille non rochée.

Une partie des grenailles a été chauffée au rouge sombre dans un courant d'hydrogène pur, et abandonnée ensuite au refroidissement dans le courant. A cet effet, les grenailles étaient placées dans une grande nacelle de porcelaine vernie, sauf son fond extérieur, reposant sur une feuille de platine contenue dans un large tube de porcelaine, vernie intérieurement et extérieurement. Je rends compte plus loin, en détail, de ce traitement.

J'ai opéré en partie la fonte de l'argent pulvérulent dans une grande coupelle de phosphate basique de calcium pur, préparé comme il est dit ci-dessus.

Pour la confection des coupelles, qui étaient cerclées de tôle, on s'est servi du phosphate finement broyé et lavé à l'eau pure bouillante. Lorsqu'elles étaient à moitié séchées, elles ont été soumises à une forte pression dans un moule de métal, afin de les durcir et de rendre le phosphate basique le plus cohérent possible. Après leur dessiccation à la température ordinaire, puis à l'étuve à air chaud, je les ai rougies à blanc pour en éliminer, le plus possible, le sodium que le phosphate basique, *même artificiel,* retient avec une grande persistance.

L'argent pulvérulent s'est fondu *sans se couvrir de la moindre tache;* mais le métal ayant été porté à température très élevée dans le dard aérhydrique *oxydant,* s'est couvert d'un *givre jaune,* cristallin, d'oxyde d'argent, disparaissant immédiatement dans le dard rendu *réducteur* et reparaissant après peu d'instants dans le dard *oxydant.* J'ai constaté, du reste, en répétant l'expérience sur plusieurs échantillons d'argent, et notamment sur de l'argent distillé et sur de l'argent de l'électrolyse, chauffés préalablement dans l'hydrogène, que l'apparition d'un givre cristallin jaune à la surface d'un sphéroïde aplati de l'argent porté au blanc dans un dard oxydant et la réduction de ce givre dans le dard réducteur, est un des caractères du

métal *pur saturé de gaz oxygène.* Dans un dard oxydant, l'argent se conduit donc comme le mercure pur porté, dans l'air, à son point d'ébullition. En effet, le mercure, après avoir absorbé l'oxygène de l'air, se couvre d'un givre cristallin, violacé, d'oxyde mercurique.

J'ai ensuite laissé se refroidir et se solidifier lentement l'argent dans le dard aérhydrique que j'avais rendu réducteur, afin d'enlever, autant que possible, l'oxygène que le métal avait dissous pendant la fusion.

Je reviendrai plus loin sur les recherches que j'ai instituées pour constater la présence de gaz :

1° Dans le métal grenaillé en le coulant dans l'eau ;

2° Dans le métal grenaillé chauffé au rouge dans l'hydrogène ;

3° Dans les culots solidifiés au sein d'un courant réducteur ;

4° Dans les culots solidifiés chauffés au rouge dans un courant d'hydrogène.

Désirant me procurer, par la méthode modifiée, une quantité suffisante d'argent pour m'assurer s'il est possible d'obtenir, à l'aide du métal pulvérulent, fondu dans *un flux de chlorure de calcium pur,* un lingot privé absolument de gaz quelconque (lingot représentant le poids spécifique vrai de l'argent solide), j'ai répété la préparation en opérant sur du chlorure provenant de *790 grammes d'azotate d'argent pur.* Le métal pulvérulent obtenu a présenté identiquement les mêmes propriétés que l'argent précédemment produit, c'est-à-dire qu'il s'est fondu dans une cavité de chaux pure en communiquant au dard aérhydrique une coloration sodique très fugitive et sans se couvrir de la moindre tache.

J'ai coulé dans l'eau le métal d'essai, afin de le transformer en grenaille qui a été jointe à la masse obtenue en premier lieu. Une de ces grenailles, introduite au bout d'une boucle en fil fin de platine qui venait d'être chauffée à blanc, *n'a pas communiqué de coloration sodique à la flamme d'un brûleur de Bunsen.* Fondu au bout de la boucle dans un dard aérhydrique,

il n'a pas augmenté l'intensité de la raie sodique observée au même instant dans le dard avant son passage sur l'argent.

Il est donc établi que lors de la réduction du chlorure d'argent par une solution d'hydrate sodique sucrée, il ne se fixe pas de sodium sur l'argent pulvérulent produit, et lorsque cette réaction s'accomplit dans un vase et au sein d'un milieu qui ne peut pas céder du silicate d'aluminium, le métal ne renferme ni silicium, ni aluminium.

Fusion de l'argent pulvérulent dans un flux de chlorure de calcium. — Après avoir constaté les faits précédents, j'ai fondu la masse d'argent pulvérulent restant, au sein d'un flux de chlorure de calcium. J'ai exécuté cette fonte ainsi qu'il suit : Du chlorure de calcium obtenu en dissolvant, dans de l'acide chlorhydrique dilué pur, du carbonate de calcium privé complètement de silicium, d'aluminium, de magnésium, de fer, de manganèse, de potassium et, autant que possible, de sodium, a été fondu dans un creuset de platine. J'ai chauffé ensuite au rouge sombre, dans un grand creuset de porcelaine de Berlin, l'argent pulvérulent que je voulais soumettre à la fonte et que j'avais préalablement rougi sur une plaque concave d'argent pur, au dard aérhydrique, pour rendre le métal cohérent et chasser le sodium amené par l'air. J'ai versé du chlorure de calcium fondu et chauffé au rouge blanc sur l'argent rougi, jusqu'à remplir les quatre cinquièmes de la capacité du creuset de porcelaine. Après un refroidissement convenable du creuset couvert, je l'ai placé dans un grand creuset de Hesse que j'ai rempli ensuite entièrement de charbon de bois purifié et privé complètement de métaux alcalins, de silicium, de fer et de manganèse. Un couvercle ayant été luté sur le creuset de Hesse, j'ai soumis le tout à une température suffisante pour amener la fusion de l'argent.

Quoique le chlorure de calcium, avant d'être versé sur l'argent, eût été chauffé au blanc pour éliminer le chlorure d'ammonium que j'y avais ajouté afin d'empêcher sa décomposition pendant l'évaporation de sa solu-

tion et sa fonte, néanmoins j'ai constaté, en retirant le creuset de porcelaine du charbon de bois qui l'enveloppait de toutes parts, que la couche de chlorure de calcium fondu qui couvrait le culot d'argent était opaque et colorée en *rouge foncé,* au lieu d'être transparente et incolore. Ayant repris par de l'eau une partie du chlorure de calcium fondu, il a laissé indissous du chlorure d'argent d'un *rouge violacé,* état sous lequel il se présente souvent par l'*insolation,* du chlorure d'argent blanc, au sein de l'acide azotique et même de l'acide chlorhydrique.

La solution de chlorure de calcium contenait également du chlorure d'argent dissous, ce que j'ai reconnu en soumettant le liquide à un courant d'acide sulfhydrique qui en a précipité du sulfure d'argent.

J'ai tenu à rechercher si la production du chlorure d'argent provenait de l'action de ce métal sur le chlorure d'ammonium qui, malgré mes soins, serait resté dans le chlorure de calcium porté à température si élevée. Dans ce but, j'ai opéré une nouvelle fonte d'une petite partie d'argent pulvérulent au sein du chlorure de calcium qui n'avait pas reçu du chlorure d'ammonium et que j'avais mêlé, lors de sa fusion, avec quelques centièmes de carbonate de calcium pur. Le résultat a été le même. Le chlorure de calcium, fortement alcalin, était coloré en rouge foncé et contenait à la fois du chlorure libre et du chlorure en solution.

M. Rommelaere a répété l'opération avec de l'argent pulvérulent produit par l'action d'une solution ammoniacale, ainsi que je l'expose plus loin. Le chlorure de calcium fondu était également coloré en rouge foncé et contenait du chlorure d'argent rouge violacé libre et du chlorure d'argent en solution.

Il est donc établi qu'à la température de la fusion de l'argent, ce métal emprunte du chlore au chlorure calcique. J'ai cherché à me rendre compte de la réaction qui donne naissance au chlorure d'argent. J'ai pensé que l'argent réduit le chlorure de calcium en s'alliant à ce métal. Dans ce cas, le culot doit contenir du calcium.

Pour m'en assurer, j'ai soumis, sur du charbon de cornue purifié au gaz oxycarbohydrique, une partie de l'argent détaché de l'un des culots; il m'a été impossible de constater l'apparition du spectre calcique dans le dard, fait que l'on observe aisément, quoique d'une manière fugitive, sur du platine qui a été porté, dans une cavité de chaux, à la température de la fusion de l'iridium.

Je dois donc attribuer la formation du chlorure d'argent à l'action des gaz du foyer sur le chlorure de calcium qui en élimine du chlore. Je donne cette explication comme une hypothèse qui attend sa confirmation de l'expérience.

Quoi qu'il en soit, les culots d'argent fondu dans les conditions que je viens d'indiquer sont d'une beauté remarquable. La surface des lingots est cristallisée; leur métal est susceptible d'être fondu au chalumeau aérhydrique dans une coupelle de phosphate calcique, sans se couvrir de la moindre tache, en donnant naissance à une surface d'un brillant incomparable. Ayant fondu, au dard aérhydrique avec excès d'hydrogène, une partie de la surface du lingot obtenu par M. Rommelaere, j'y ai reconnu l'existence de *bulles* closes par le soulèvement de la surface, la production subséquente des bulles gazeuses et la formation d'une dépression par le refroidissement du lingot. J'expose plus loin les recherches que j'ai faites sur le poids spécifique de ces lingots, sur leur contenu en gaz et sur le titre du métal [1].

II. — ARGENT DE LA RÉDUCTION DE L'AZOTATE D'ARGENT AMMONIACAL PAR LE SULFITE CUIVREUX AMMONIACAL.

Dans mes *Nouvelles recherches sur les lois des proportions chimiques*, j'ai exposé les moyens auxquels j'ai eu recours pour obtenir de l'argent pur

[1] Depuis la rédaction de cette notice, nous avons constaté, M. Depaire et moi, que le grand lingot d'argent, chauffé dans le vide, abandonne $12^{mg}8$ par 1,000 grammes d'argent d'un composé de calcium, probablement un chlorure basique.

à l'aide de la réduction des solutions ammoniacales d'argent par le sulfite cuivreux ammoniacal. J'ai recherché quels sont, parmi ces moyens, ceux qui fournissent le plus sûrement du métal pur. Je vais d'abord rappeler quelques faits.

Le sulfite cuivreux ammoniacal réduit instantanément les solutions ammoniacales d'argent. Lorsque la réduction s'effectue *à froid,* au sein d'un liquide contenant 2 1/2 p. c. d'argent, le métal précipité est d'une division extrême et d'un gris noirâtre. Quand la température atteint de 60 à 70°, le métal est encore très divisé, mais tout à fait blanc, et à 100°, il est grenu, blanc et très brillant.

A froid, le sulfite ammoniacal d'ammonium ramène *lentement* le sulfate cuivrique ammoniacal à l'état de sulfite cuivreux ammoniacal ; la transformation est complète s'il existe un excès de sulfite d'ammonium.

En versant dans un excès de solution de sulfite ammoniacal d'ammonium chauffée à 100°, une solution de sulfate ammoniacal cuivrique portée également vers 100°, celui-ci est amené immédiatement à l'état de sulfite ammoniacal cuivreux.

Un mélange de solutions ammoniacales d'azotate d'argent, de sulfate cuivrique et de sulfite d'ammonium, abandonné à lui-même en vase clos, dépose lentement et complètement tout l'argent contenu dans l'azotate, si le liquide, exposé à la radiation solaire, contient un excès de sulfite d'ammonium. Le métal se dépose sous forme d'une pluie d'argent cristallisé, d'un blanc grisâtre, très brillant.

Dans le but de rechercher sous quel état l'argent précipité se prête le mieux à la séparation du cuivre et de l'inévitable silice, lorsqu'on opère dans des vases de porcelaine ou de verre, j'ai institué quatre essais, en exécutant chacun d'eux sur *cent grammes* d'argent *privé absolument de fer,* transformé en solution d'azotate ammoniacal à 2 1/2 p. c. de métal.

A. J'ai réduit à froid, dans un grand vase de porcelaine de Bayeux, la solution ammoniacale argentifère par un excès de solution de sulfite

cuivreux ammoniacal, privée absolument de fer et préparée comme je le dis plus bas. Après le dépôt du précipité, j'ai décanté l'eau mère et j'ai introduit le métal, qui était noirâtre et d'une division extrême, dans un flacon bouché à l'émeri, et je l'ai agité avec environ deux fois son volume apparent d'eau additionnée de 2 p. c. d'ammoniaque liquide saturée de sesqui-carbonate d'ammonium. Cette solution dissout incomparablement mieux le cuivre que l'ammoniaque diluée au même degré.

En exécutant le lavage par décantation, il a fallu le répéter pendant *douze* jours à raison de *quatre* opérations par jour. En effet, l'extrême division et surtout l'état quasi floconneux du métal rendent le dépôt fort lent et, partant, le lavage très difficile. J'ai constaté la présence de sulfate, tant que l'eau de décantation a été sensiblement colorée en bleu. Dès que l'eau de décantation a cessé de se colorer, il m'a été impossible de reconnaître l'existence de l'acide sulfurique.

Je conclus de ce fait, que l'argent à l'état de division extrême ne contient pas lui-même du cuivre, mais qu'il retient du sulfate cuivrique avec une ténacité extrême, absolument comme le fait le charbon animal dans les mêmes conditions.

J'ai mis l'argent, ainsi lavé, pendant vingt heures en digestion avec de l'eau acidulée par 2 p. c. de son volume d'acide sulfurique pur, pour lui enlever la chaux et l'alumine que j'y avais trouvées, et j'ai procédé à un nouveau lavage qui a exigé cinq jours pour être complet.

Ayant distrait quelques grammes de la masse, j'ai séché et fondu le métal au chalumeau aérhydrique dans une coupelle de phosphate de chaux. En se liquéfiant, l'argent a coloré le dard en jaune, et le sphéroïde s'est couvert complètement d'*un voile jaune-brun de silicate d'argent.*

L'existence de la silice dans l'argent m'étant ainsi prouvée, j'ai versé dans *une capsule de platine* la bouillie d'argent divisé, et je l'ai arrosée d'acide fluorhydrique dilué. Après deux heures de contact, j'ai décanté le liquide surnageant et j'ai procédé au lavage soigneux du métal. Ce lavage

étant effectué, j'ai transvasé le métal dans une capsule d'argent pur, où je l'ai séché à l'étuve vers 100°. Après sa dessiccation, il était encore noirâtre, très divisé et extraordinairement plastique. La moindre pression le rendait cohérent, en lui donnant le brillant métallique. Sa plasticité était telle que, sous l'influence d'une température de 250 à 300°, ses particules se soudaient entre elles, en donnant naissance à une masse cohérente d'un blanc d'argent. Une chaleur relativement faible exerçait donc sur lui le même effet que la pression.

Je l'ai fondu au dard aérhydrique dans une cavité de chaux du marbre blanc, enduite de chaux pure, où il s'est liquéfié en colorant d'une manière *très fugitive* le dard en jaune et sans se couvrir de la moindre tache. Après avoir laissé séjourner quelques minutes le métal fondu dans un milieu rendu réducteur, je l'ai coulé dans l'eau pour le grenailler.

L'une des grenailles, introduite au bout d'une boucle en fil de platine, qui venait d'être rougie dans la flamme d'une lampe de Bunsen, ne lui a pas communiqué de coloration sodique. J'ai pu, dans le dard oxhydrique, allier l'argent au platine, volatiliser une partie notable de l'argent sans provoquer l'apparition de la coloration sodique.

Quelle que soit la pureté du métal produit dans les conditions que je viens d'indiquer, je ne considère cependant pas comme pratique et, partant, à conseiller, le mode de préparation de l'argent par la réduction *à froid* d'une solution ammoniacale d'un sel d'argent par une solution de sulfite cuivreux ammoniacal. Je ne suis entré dans les détails qui précèdent que pour montrer la voie que j'ai été obligé de suivre pour obtenir par ce moyen de l'argent pur.

B. J'ai réduit vers 70°, dans une grande capsule de porcelaine de Bayeux, la solution argentifère ammoniacale, par un *excès* de solution de sulfite cuivreux ammoniacal, portée également, hors du contact de l'air, vers 70°. Le dépôt du métal s'est effectué très rapidement. Après avoir décanté l'eau mère éclaircie, j'ai introduit l'argent précipité, qui était tout à fait blanc

et fin, quoique très dense, dans un flacon fermé à l'émeri, ou j'ai procédé à son lavage par agitation et décantation à l'aide de l'eau contenant 2 p. c. de son volume d'ammoniaque saturée de sesqui-carbonate d'ammonium.

En effectuant six décantations par jour, je suis parvenu, en trois jours, à épuiser complètement le précipité métallique de cuivre et d'acide sulfurique. En effet, j'ai pu laisser, après le troisième jour, le métal pendant tout un septenaire en contact avec la solution ammoniacale et l'air, sans qu'elle se soit colorée en bleu et sans se charger de trace d'acide sulfurique susceptible d'être découverte par l'acétate de baryum, après l'évaporation de l'ammoniaque et de son carbonate.

La bouillie d'argent, épuisée de cuivre, a été versée dans une capsule de platine, dans laquelle elle a été arrosée d'eau contenant 2 p. c. de son volume d'acide sulfurique pur. Après douze heures de contact, j'ai décanté l'eau acide, absolument incolore, privée de cuivre, mais renfermant des traces d'alumine et de chaux.

J'ai lavé l'argent jusqu'à disparition de toute réaction acide et je l'ai baigné ensuite d'acide fluorhydrique dilué pour dissoudre la silice amenée par les vases et les agents employés. Le contact ayant duré deux heures, j'ai procédé à un nouveau lavage que j'ai poussé encore jusqu'à disparition complète de toute réaction acide.

L'argent réduit à 70° a cédé avec la plus grande facilité la solution cuprique au sein de laquelle il a pris naissance; après son contact avec l'eau acidulée par l'acide sulfurique et ensuite par l'acide fluorhydrique dilué, il s'est laissé laver facilement. Aucune de ces opérations n'a présenté la moindre difficulté.

J'ai séché à l'étuve vers 100°, dans un vase d'argent, le métal lavé; il était très divisé, blanc, très plastique, quoique incomparablement moins que l'argent réduit à froid. Toutefois, une faible pression et une élévation de température de 250 à 300° le rendaient fort cohérent et tout à fait brillant.

Immédiatement après sa dessiccation, je l'ai chauffé au dard oxycarbohydrique, dans une cavité de chaux de marbre blanc, préalablement portée à la température la plus élevée possible; il s'y est fondu en imprimant une coloration jaune *très fugitive* à la flamme, absolument comme l'argent pur qui a eu le contact de l'air, *mais sans se couvrir de la moindre tache.* J'ai grenaillé le métal d'une assez grande hauteur dans l'eau. Une partie des grenailles a été soumise, au rouge sombre, à un courant d'hydrogène pur et sec, sans perdre sensiblement de son poids.

C. J'ai réduit l'argent en chauffant lentement, au bain-marie, jusqu'à 80°, dans un grand ballon en verre bouché, un mélange de solutions ammoniacales d'azotate d'argent privé de fer, et d'*un excès* de sulfite d'ammonium et de sulfate cuivrique. Ainsi que je l'ai dit dans mes *Nouvelles recherches sur les lois des proportions chimiques,* la précipitation totale de l'argent s'effectue pendant le temps nécessaire à l'élévation de la température, pourvu que le liquide contienne, à l'état de sulfate cuivrique, deux molécules de cuivre pour une molécule d'argent et la quantité de sulfite d'ammonium nécessaire pour réduire tout le cuivre de l'état cuivrique à l'état cuivreux.

En suspendant au sein de l'eau l'argent précipité dans ces conditions, on reconnaît qu'il manque d'homogénéité physique et qu'il est constitué par un mélange de métal très divisé *noirâtre,* de métal *gris* et de métal *blanc.* Ce mélange retient le cuivre à l'état de sulfate cuivrique avec presque autant de persistance que l'argent précipité *à froid* par le sulfite cuivreux ammoniacal. Son traitement pour le priver de cuivre, d'alumine, de chaux et de silice, est aussi laborieux que la purification de ce dernier.

Quoique je sois parvenu à obtenir, par cette méthode, du métal pur, je ne la considère cependant pas comme pratique, et je me dispense d'entrer dans d'autres détails.

D. J'ai abandonné pendant dix jours à la radiation solaire directe un flacon bouché à l'émeri *rempli* de solution ammoniacale d'azotate d'argent,

mêlée au préalable d'*un excès* de solution ammoniacale de sulfite d'ammonium et de sulfate cuivrique. Après m'être assuré, par un essai préalable, que tout l'argent était éliminé et déposé, j'ai décanté l'eau mère et j'ai procédé au lavage du métal dans un plus petit flacon, en me servant, à cet effet, d'eau additionnée de 2 p. c. de son volume d'ammoniaque concentrée, saturée de sesqui-carbonate d'ammonium. Quoique l'argent fût cristallisé, d'un blanc grisâtre et très brillant, néanmoins il n'a pas cédé en dissolvant le cuivre avec la même facilité que le métal réduit à 70°. En renouvelant l'eau ammoniacale *six fois* par jour, il a fallu *cinq jours* pour l'enlèvement complet du sulfate cuivrique. Ce résultat étant atteint, le traitement à l'eau acidulée par l'acide sulfurique, suivi d'un lavage à l'eau pure, et le traitement à l'acide fluorhydrique dilué, suivi également d'un lavage à l'eau pure dans un vase de platine, se sont effectués avec la plus grande facilité, quoique ayant exigé plus de temps.

Le métal ainsi purifié, séché à l'étuve vers 100° dans un creuset d'argent, était cristallin, d'un blanc grisâtre, d'une plasticité fort grande.

Une faible pression, ou une température de 250 à 300°, le rend cohérent en le transformant en une masse blanche et dure, qui s'aplatit sous le pilon sans se gercer et qui peut être soumise au laminage.

Fondu au dard *oxycarbohydrique,* dans une cavité de chaux pure, portée préalablement à la température de la fusion de l'iridium pour éliminer le sodium, il imprime une coloration *très fugitive* à ce dard, et *ne se couvre pas de la moindre tache.* Après avoir laissé refroidir le métal dans le milieu rendu réducteur, je l'ai grenaillé, en le coulant d'une grande hauteur dans l'eau pure. Une des grenailles chauffée à la pointe du dard *oxhydrique* au point de l'ébullition de l'argent, a fourni une vapeur qui m'a paru tantôt complètement *incolore,* tantôt colorée *en bleu d'azur très pâle,* faits qu'on ne saurait réaliser en employant un métal contenant des traces de cuivre.

De ce qui précède, je dois conclure que par la réduction lente des solutions ammoniacales d'argent à l'aide d'un mélange de sulfite d'ammonium

et de sulfate cuivrique dissous dans l'ammoniaque, on peut se procurer facilement de l'argent pur, et que ce moyen est à conseiller presque à l'égal de celui qui consiste à opérer cette réduction à 70°, par une solution ammoniacale de sulfite cuivreux.

Le choix entre les deux méthodes est une simple question de temps et d'outillage.

Des solutions ammoniacales du sulfate cuivrique et du sulfite cuivreux propres à la réduction des solutions ammoniacales des sels d'argent. — Il est indispensable que ces solutions soient privées absolument de fer. En effet, l'expérience m'a prouvé que ce métal est entraîné avec l'argent lors de la réduction, et qu'il se trouve dans un état tel qu'un traitement à l'acide sulfurique dilué est incapable de l'enlever, même à la température de 100°.

Il est donc nécessaire d'employer des sels cuivriques et cuivreux privés de fer, et d'opérer dans des vases qui ne peuvent pas céder ce métal.

Le sulfate cuivrique dont je me suis servi provenait de l'attaque de l'acide sulfurique dilué de trois fois son volume d'eau par le cuivre de Russie, lors de la préparation de l'anhydride sulfureux. Après lui avoir fait subir plusieurs cristallisations successives, j'ai éliminé le restant du fer en faisant passer à froid un courant de chlore au travers d'une solution saturée de ce sel, et en portant ensuite le liquide à l'ébullition pour en chasser le chlore.

J'ai versé la solution refroidie vers 50° dans de l'ammoniaque concentrée, tant que le sulfate basique qui se produit se redissolvait. En opérant ainsi, une petite partie du sulfate cuivrique ammoniacal formé cristallise par le refroidissement de la masse, et les cristaux entraînent avec eux presque tout l'hydrate ferrique qui était suspendu.

En filtrant la solution éclaircie au travers d'une couche de soie de verre, on l'obtient privée de fer.

J'ai préparé une solution de sulfite cuivreux ammoniacal en faisant

passer dans la solution de sulfate cuivrique ammoniacal, saturée à 20° et chauffée vers 100°, simultanément un courant d'ammoniaque gazeuse et un courant d'anhydride sulfureux, jusqu'à *décoloration complète du liquide.*

Ce fait se présente toujours lorsque le sulfate cuivrique employé ne contient pas de sulfate de *cobalt,* et qu'on a soin d'opérer à l'abri du contact de l'air.

Pourvu que l'ammoniaque soit toujours sensiblement en excès, le liquide ne renferme jamais un produit de réduction de l'anhydride sulfureux; le contraire arrive si cet anhydre est en excès.

Par le refroidissement à l'abri de l'air, le liquide dépose une masse saline fibreuse, incolore et transparente; la solution ammoniacale qui surnage se conserve indéfiniment incolore à l'abri du contact de l'air.

III. — ARGENT PROVENANT DE LA RÉDUCTION DE L'AZOTATE D'ARGENT PAR UNE SOLUTION ALCALINE SUCRÉE.

Une solution d'hydrate de potassium, ou de sodium, *sucrée* réduit plus facilement à 100° l'azotate que le chlorure d'argent.

Le métal produit ainsi est blanc, brillant, très dense, quoique d'une ténuité extrême.

Après un lavage convenable, il est tout à fait pur s'il a été obtenu *dans un vase d'argent*, avec de l'azotate de ce métal, un hydrate alcalin et du sucre privés de métaux ou de corps étrangers.

En partant de ces données, j'ai préparé à deux reprises de l'argent, en opérant chaque fois sur 100 grammes de ce métal.

Je vais entrer dans quelques détails, parce que je considère ce moyen de se procurer de l'argent pur comme très expéditif.

J'ai dissous dans de l'acide azotique de l'argent d'affinage du titre de 996, contenant du cuivre et du fer, mais privé de plomb et de zinc.

La solution a été évaporée à siccité dans un vase de porcelaine, et le

résidu a été fondu et chauffé de manière à réduire une petite partie de l'azotate en azotite. Lorsque, par le refroidissement, le sel a été sur le point de se solidifier, on a remué la capsule de manière à répartir convenablement le sel sur les parois de celle-ci. Après le refroidissement complet, on a versé dans la capsule un poids d'eau égal à celui du sel et l'on a abandonné le tout à lui-même sous une cloche, jusqu'à saturation du liquide. J'ai filtré ensuite la solution, qui était *incolore,* au travers d'un double filtre, en écartant complètement le sel resté indissous, dont la quantité était, du reste, très petite. J'ai prélevé 5 centimètres cubes du liquide filtré, que j'ai additionnés de 45 centimètres cubes d'eau, et j'ai versé le mélange dans un excès de solution d'hydrate de sodium à 10 p. c., contenue dans un vase d'argent. Après avoir lavé par décantation l'oxyde d'argent, je l'ai ajouté à la masse de solution d'azotate d'argent, et j'ai porté le mélange à l'ébullition dans un vase de porcelaine. J'ai filtré ensuite le liquide refroidi, puis j'ai utilisé la solution filtrée pour la préparation de l'argent pur, ainsi que je le dirai plus loin.

J'ai voulu m'assurer si le précipité d'oxyde d'argent resté sur le filtre contenait de l'oxyde de cuivre ou de l'oxyde de fer. L'argent mis en expérience en renfermait $0^{gr}400$. A cet effet, après avoir lavé le filtre à l'eau pure pour enlever la solution d'azotate d'argent qui le mouillait, je l'ai traité par une solution ammoniacale de carbonate d'ammonium, qui a dissous l'oxyde d'argent en colorant en *bleu très foncé* un volume de 50 centimètres cubes du dissolvant, et en laissant de l'hydrate ferrique indissous.

Ainsi, malgré les soins que j'ai pris de chauffer assez fortement l'azotate d'argent fondu pour en ramener une partie en azotite, lors de la reprise du sel par l'eau froide, une quantité assez notable du cuivre et du fer est entrée en solution. Il faut donc, de toute nécessité, recourir à l'action de l'oxyde d'argent, qui se dissout sensiblement dans une solution d'azotate d'argent neutre, pour séparer la totalité du cuivre et du fer de la solution d'azotate

produite dans la condition indiquée ci-dessus. Du reste, *Gay-Lussac a déjà reconnu ce fait.*

Pour la réduction de l'azotate d'argent purifié, j'ai pris un *excès* de solution à 10 p. c. d'hydrate de sodium préparé, dans une bassine d'argent, à l'aide de carbonate de sodium privé de tout métal étranger et d'oxyde de calcium, provenant de la calcination, dans un vase de platine, de carbonate de calcium pur. J'expose ailleurs le moyen employé pour obtenir le carbonate calcique pur.

A l'aide de quelques gouttes de solutions de sulfhydrate de sodium, j'ai transformé en sulfures les traces de cuivre et de fer qui se trouvent dans le saccharose le plus pur. Après la séparation des sulfures métalliques par le repos en vase clos, de la solution sucrée, j'ai converti en hydrate sodique, à l'aide de l'*oxyde d'argent,* l'excès de sulfhydrate sodique employé.

J'ai constaté qu'après ce traitement la solution de sucre filtrée contenait de l'oxyde d'argent dissous, ainsi que des traces de chaux.

J'ai opéré la réduction en portant, dans une grande bassine d'argent pur, un excès d'hydrate sodique à l'ébullition et en y versant petit à petit un mélange à volumes égaux de la solution sucrée et d'azotate d'argent saturées. L'argent se précipite à l'état de poudre blanche, lourde quoique fine, à mesure que la solution sucrée argentifère tombe dans l'hydrate sodique. La réaction terminée, le liquide qui surnage l'argent a été absolument incolore.

Après la décantation de l'eau mère, fortement alcaline et privée d'argent dissous, j'ai lavé, dans le vase d'argent même, le métal à l'eau bouillante, tant que l'eau de décantation a imprimé le caractère sodique à la flamme d'une lampe de Bunsen brûlant dans un air pur. Ce lavage s'est exécuté avec la plus grande facilité et beaucoup plus promptement que celui du métal réduit du chlorure à l'aide d'une solution alcaline sucrée.

Craignant la présence de traces de chaux et de silice dans l'argent, je l'ai lavé d'abord à l'eau faiblement acidulée par l'acide sulfurique, ensuite

dans un vase de platine, à l'aide de l'acide fluorhydrique dilué et, enfin, à l'eau pure.

Dans une seconde opération, j'ai substitué une solution d'hydrate potassique pur à la solution d'hydrate sodique. L'hydrate potassique a été préparé à l'aide de l'eau sur l'anhydride potassique obtenu par le procédé de Wöhler, c'est-à-dire par l'action du cuivre divisé sur l'azotate de potassium. Le cuivre que renferme cet hydrate potassique a été séparé à l'aide de l'acide sulfhydrique, et par l'oxyde d'argent on a transformé en hydrate potassique le sulfhydrate produit par l'excès d'acide sulfhydrique employé.

La réduction et les lavages ont été opérés de la même manière. L'état physique de l'argent a été le même, et, aux lavages, le précipité s'est conduit comme le métal obtenu à l'aide de l'hydrate sodique.

Au bout d'une boucle en fil de platine récemment rougie, j'ai introduit successivement dans la flamme bleue d'une lampe de Bunsen une petite partie de l'argent pulvérulent encore humide. L'un et l'autre métal ont communiqué à la flamme une coloration sodique qui a disparu dès que le métal a été chauffé au rouge. Il n'y a pas eu de différence entre l'intensité colorante imprimée par les deux argents, quoique réduits l'un à la soude, l'autre à la potasse, et la disparition de la coloration a eu lieu de la même manière. Fondus au dard oxycarbohydrique au bout de la boucle de platine, après avoir été rougis, l'argent à la potasse n'a pas communiqué le caractère potassique, le métal à la soude le caractère sodique au dard, et l'analyse prismatique des flammes n'a pas permis de constater l'apparition de la raie sodique plus fortement que dans le dard oxycarbohydrique lancé dans l'air.

Lors de ces essais, j'ai prolongé l'expérience jusqu'à la volatilisation de la majeure partie de l'argent qui, en fondant, s'était allié au platine de la boucle et en déterminant la fusion et en formant un gros globule adhérent au fil.

Après ces constatations, j'ai séché à l'étuve la masse d'argent, qui était tout à fait plastique, quoique incomparablement moins que l'argent réduit du chlorure par une solution alcaline sucrée. J'en ai effectué la fusion au dard aérhydrique dans une coupelle de phosphate calcique purifié et chauffée préalablement au blanc pour chasser autant que possible le sodium.

Le métal s'est fondu sans se couvrir de la moindre tache. J'ai porté le liquide à la température la plus élevée que le permet un dard aérhydrique alimenté par une trompe, et après avoir rendu celui-ci réducteur, j'ai laissé le métal s'y refroidir et se solidifier lentement.

Les culots ainsi traités ont été conservés pour être examinés au point de vue de leur poids spécifique, de leur titre et de leur contenu en gaz. Un des culots, fondu partiellement, s'est montré très légèrement bulleux à sa surface inférieure, et au laminoir il a fait entendre le cri de l'étain et a fourni une lame présentant quelques trous. Il contenait donc du gaz renfermé dans des bulles closes.

Je considère donc l'action d'une solution alcaline sucrée bouillante sur l'azotate d'argent dissous comme un moyen très expéditif pour se procurer de l'argent pur, bien entendu *lorsqu'on dispose d'un grand vase d'argent pour opérer la réduction.*

Depuis l'exécution de ces recherches et la rédaction de cette notice, ayant eu besoin d'assez grandes quantités d'argent pur, j'ai prié M. Rommelaere d'en préparer en suivant, autant que possible, la méthode indiquée ci-dessus. Je me renseignais ainsi de la valeur *pratique* du procédé. *Il a opéré chaque fois sur une quantité qui a varié de* 1 *à* 1 1/2 *kilogramme d'argent d'affinage.*

Voici, du reste, les détails d'une préparation exécutée pour l'obtention d'un culot tronconique d'argent pur, destiné à être mis au tour dans le but de me procurer de la *tournure,* un *disque* et un *cylindre d'argent pur.*

Un kilogramme d'argent d'affinage au titre de 0.996 de fin a été mis en

œuvre. Le métal fut dissous dans l'acide azotique dilué. La solution fut évaporée à siccité dans un vase de porcelaine, et l'azotate fut fondu et maintenu en fusion pendant un quart d'heure. Après le refroidissement, la masse saline, teintée de gris noirâtre, fut reprise par une quantité d'eau froide, suffisante, à peu près, pour dissoudre le sel. La solution, abandonnée pendant plusieurs heures au repos, fut filtrée au travers d'un double filtre de papier. On préleva un centième environ du liquide filtré qu'on précipita par un *très faible* excès de solution diluée d'hydroxyde sodique pur. On porta dans un vase de porcelaine la solution d'azotate à l'ébullition et l'on y ajouta le précipité d'oxyde argentique préalablement lavé par décantation. Après quelques instants d'ébullition, le liquide fut abandonné au refroidissement, puis filtré.

Dans la solution azotique d'argent, on dissolva, *à saturation,* du sucre de canne raffiné, le plus pur qu'on put se procurer, et l'on ajouta petit à petit la solution argentique sucrée à un *excès* de solution d'hydroxyde de sodium à 10 p. c., privé absolument de fer, en ébullition dans une grande bassine d'argent pur. On entretint l'ébullition jusqu'à ce que le précipité d'argent, réduit d'abord en poussière *légère,* d'un gris légèrement violacé, fût devenu blanc et *lourd.* Après s'être assuré que l'eau mère était fortement alcaline et sucrée, on procéda par décantation au lavage de l'argent. On continua le lavage jusqu'à disparition de toute réaction alcaline. L'argent lavé fut introduit dans un vase de platine et traité successivement *à froid* par de l'acide sulfurique pur et dilué, par de l'acide fluorhydrique pur et dilué et enfin par de l'eau jusqu'à disparition de toute acidité. Enfin, l'argent fut séché dans une étuve à air chaud. La dessiccation étant effectuée, j'ai soumis moi-même le métal pulvérulent blanc aux essais suivants :

J'ai introduit 50 grammes environ dans une coupelle de *phosphate de calcium* basique privé absolument de métaux étrangers, préalablement rougie au dard aérhydrique alimenté à l'*hydrogène pur* et à l'air extérieur lavé à la trompe. Le métal s'y est fondu sous l'influence du dard, sans

colorer la flamme et sans se couvrir de la moindre tache, tant que la température a été simplement suffisante pour maintenir l'argent en fusion, que le dard fût *oxydant* ou *réducteur*.

En élevant fortement la température et en rendant le dard oxydant, la surface du sphéroïde s'est couverte d'*un givre jaune d'oxyde d'argent,* se réduisant immédiatement dans le dard réducteur.

Le sphéroïde, *lentement* refroidi et solidifié dans le dard réducteur, a fourni un lingot dont la surface supérieure était d'un blanc mat et offrait au centre une forte dépression.

La surface intérieure convexe était unie et brillante.

Les surfaces supérieure et inférieure, chauffées successivement au dard aérhydrique, sont entrées en fusion sans se soulever et sans donner naissance à des bulles.

Cinquante grammes environ du métal pulvérulent ont été introduits dans une coupelle de charbon de cornue pur, préalablement rougie pour chasser le sodium. Le métal s'est fondu au dard aérhydrique, sans colorer la flamme et sans se couvrir de la moindre tache. La surface du métal est restée nette et brillante, soit que le lard fût oxydant ou réducteur.

Ayant laissé se solidifier le métal dans le dard rendu réducteur, il a fourni un lingot d'un blanc mat à sa surface supérieure et brillant à sa surface inférieure.

La surface supérieure, chauffée suffisamment, est entrée en fusion sans se soulever ni produire des bulles. La surface inférieure, liquéfiée, s'est soulevée par points et a fourni quelques petites bulles gazeuses.

La coupelle de charbon dans laquelle l'essai a été effectué était entièrement argentée.

Les deux essais ont été exécutés à l'aide d'un chalumeau en argent pur; ils ont exigé *600 litres d'hydrogène pur emmagasiné sur l'eau dans un grand gazomètre.*

Les propriétés constatées ci-dessus étant caractéristiques de l'argent pur,

on a procédé à la fusion de la masse restante du métal pulvérulent. On a effectué cette fusion dans un grand creuset de porcelaine vernie, contenu dans un creuset de Hesse couvert. A cet effet, l'argent pulvérulent, enveloppé d'une couche de borax desséché, avait été mêlé d'une certaine quantité de borax fondu, privé absolument de métaux étrangers et concassé. Sachant que les azotates alcalins fournissent de l'oxygène à l'argent fondu, on s'est abstenu d'additionner le borax d'azotate de sodium.

Après la fusion de la masse et le refroidissement des creusets, la couche de borax fondu était colorée en jaune avec une légère pointe de *vert*. Le creuset de porcelaine couvert de son couvercle était parfaitement intact. Il a été brisé à coups de marteau et pour ainsi dire pulvérisé, pour détacher la porcelaine soudée par le borax au culot d'argent, dont toute la surface était parfaitement brillante. Pour enlever au métal le borax resté adhérent, on a maintenu le culot dans de l'eau distillée, très faiblement acidulée à l'acide chlorhydrique, en ébullition dans un vase de porcelaine, jusqu'à ce que l'eau ne communiquât plus la réaction sodique à la flamme d'une lampe de Bunsen, ce qui ne s'est réalisé que très lentement.

L'examen du culot débarrassé complètement de borax m'a permis de reconnaître que la surface supérieure, parfaitement lisse, présentait une forte dépression irrégulière, due au retrait du métal lors de la solidification de l'argent liquéfié.

Le fond du culot, qui s'était moulé sur le fond du creuset de porcelaine, offrait deux petites cavernes. L'existence de ces deux cavités me semble prouver que le métal a emprunté des gaz au borax au sein duquel il a été fondu. Le borax lui-même n'a pu prendre ces gaz qu'au milieu entourant le creuset de porcelaine, c'est-à-dire à l'atmosphère du creuset de Hesse qui le contenait.

D'après les résultats consignés au commencement de ce travail, le culot d'argent devait renfermer des traces de sodium emprunté au borax. Avant

de le fixer sur le tour, j'ai procédé à l'élimination de ce sodium en chauffant le culot, *près de son point de fusion,* à l'aide d'un dard de chalumeau aérhydrique alimenté par le gaz de l'éclairage et l'air amené par une trompe à eau. J'ai maintenu le culot dans ce dard jusqu'à ce que le spectre de la flamme passant à la surface ne fût pas plus sodique que le spectre de cette flamme dans l'air de la salle où s'exécutait ce traitement. Il a fallu au delà d'une heure de chauffe pour réaliser ce résultat.

Pendant l'opération, j'ai eu soin d'amener *en pleine fusion,* d'abord une partie de la base du culot dont la surface était déprimée, puis successivement des parties de la surface convexe en s'élevant de la base jusqu'au sommet du cône tronqué. J'ai constaté, ainsi, que le métal formant la base et le métal constituant le tiers de la hauteur de la surface convexe, à partir de cette base, peuvent être fondus sans se soulever ni produire des bulles gazeuses; que vers le milieu de la hauteur du culot, la surface du métal se soulève sensiblement lors de sa fusion et dégage une suite de rares petites bulles gazeuses; qu'il en est de même près du sommet du cône tronqué, mais à un degré moindre. Le culot était donc formé à sa base, c'est-à-dire à sa partie supérieure, de métal privé de bulles gazeuses, tandis que le restant était très légèrement bulleux.

Ces faits étant constatés, on a mis au tour le culot, dont le poids était de 870 grammes, et en ayant soin de ne pas toucher à la base jusqu'au quart de la hauteur du cône tronqué, on a amené au tour le diamètre des trois quarts restants au diamètre de son sommet, en détachant des tournures fines d'argent. On a séparé ensuite au tour le cylindre du disque formant la base du culot tronconique, et l'on a obtenu ainsi un poids de *tournures* s'élevant à 350 grammes environ, un *disque* et un *cylindre* pesant chacun environ 250 grammes.

J'expose plus loin l'usage que j'ai fait des tournures et du cylindre, après les avoir, au préalable, parfaitement décapés à l'acide chlorhydrique dilué pour enlever le fer amené par l'outil. Le disque a été conservé, pour la

mesure de son poids spécifique, dans son état actuel et après avoir été frappé au balancier.

IV. — ARGENT PROVENANT DE LA RÉDUCTION DE L'AZOTATE DE CE MÉTAL PAR UN MÉLANGE DE FORMIATE ET D'ACÉTATE D'AMMONIAQUE.

J'ai voulu me procurer de l'argent métallique obtenu à l'aide d'agents complètement volatils à température relativement basse, afin de ne pas être obligé de recourir à la fusion du métal et d'éviter ainsi la présence possible de gaz *occlus* ou *reclus*.

Dans ce but, j'ai eu recours à la faculté réductrice bien connue de l'acide formique à l'état de formiate d'ammonium. On le conçoit, la réussite de l'opération dépend essentiellement de la pureté des produits employés lors de la réduction. Si l'azotate d'argent contient du cuivre ou du fer, le métal réduit en renfermera une partie; si le formiate d'ammoniaque est silicifère, comme c'est le cas de ce sel produit avec de l'ammoniaque condensée dans l'eau contenue dans du verre, l'argent précipité renfermera de la silice, *ainsi que je m'en suis assuré.*

Voici comment je m'y suis pris pour me procurer de l'argent précipité ne renfermant aucun corps étranger et, partant, ne devant pas être soumis à la fusion et à l'affinage.

D'une part, j'ai dissous, dans une cornue de platine, de l'argent *pur* grenaillé, à l'aide de l'acide azotique distillé dans le platine. L'acide ne laissait pas à la volatilisation la moindre trace de résidu. La solution azotique a été évaporée avec précaution, jusqu'à siccité, dans la cornue dont le col se rendait dans un ballon. Le sel a été dissous dans l'eau pure et la solution a été versée dans une grande capsule de platine, couverte d'une cloche à parois mouillées pour l'abriter des poussières de l'air.

D'autre part, à l'aide d'un tube de caoutchouc privé de toute matière fixe, j'ai saturé d'ammoniaque de l'eau pure, contenue dans la cucurbite de

la cornue de platine, et à laquelle j'avais ajouté un cinquième de son volume d'un mélange à volumes égaux d'acide formique à 75 p. c. et d'acide acétique *purs*.

L'addition de l'acide acétique et sa transformation en acétate d'ammoniaque ont eu pour but de remplacer l'ammoniaque que le formiate perd par l'ébullition de sa solution et notamment sous l'influence de l'argent précipité. Ce métal, en effet, à l'état de grande division, élimine de l'ammoniaque du formiate, absolument comme le noir de platine qui jouit de cette propriété même à la température ordinaire.

Une solution d'acétate et de formiate d'ammoniaque formée dans les conditions que je viens d'indiquer, c'est-à-dire par la saturation *dans un vase de platine* des acides acétique et formique, à l'aide de l'ammoniaque gazeuse, amenée par un tube en caoutchouc, ne communique à la flamme aucun caractère sodique; on peut l'introduire dans la flamme d'une lampe de Bunsen sans apercevoir trace de raie sodique, si toutes les opérations ont été exécutées dans *un air non sodique*.

Pour effectuer la réduction de l'azotate d'argent, j'ai versé sa solution petit à petit dans la solution étendue d'acétate et de formiate ammoniques légèrement acide, en ébullition dans une bassine d'argent pur. La réaction est d'une netteté extrême; tant qu'il reste de l'acide formique, l'addition de la solution argentique provoque un dégagement plus ou moins vif d'anhydride carbonique et une précipitation d'argent à l'état de *flocons* d'un noir grisâtre. Ces flocons se réduisent en une poussière fine, d'un gris jaunâtre, sous l'influence de l'ébullition de l'eau mère entretenue suffisamment longtemps.

Après l'éclaircissement du liquide, qui répandait une forte odeur d'acide acétique et contenait une notable quantité d'acétate et de formiate d'ammoniaque non dissociés, j'ai décanté l'eau mère et j'ai procédé à l'eau bouillante et, autant que possible, à l'abri du contact de l'air du laboratoire, au lavage du métal pulvérulent. Ce lavage s'est effectué facilement, mais

incomparablement plus lentement que le métal réduit par l'addition d'une solution d'azotate d'argent à une solution alcaline sucrée bouillante.

Quoi qu'il en soit de la lenteur relative de ce lavage, je l'ai continué, à l'eau bouillante, jusqu'à ce que le liquide décanté n'eût plus de réaction acide. Il a fallu *dix-huit* lavages pour arriver à ce résultat.

Avant de soumettre la bouillie d'argent divisé à la dessiccation, j'en ai prélevé une petite partie au bout d'une boucle en fil de platine qui venait d'être rougie à l'instant même. Introduit dans la flamme bleue d'un brûleur de Bunsen, elle l'a coloré en jaune d'une manière *très fugitive* et certainement pas plus intensément qu'un fil de platine ou d'argent, abandonné, après avoir été rougi pendant quinze minutes, sous une cloche dans l'air du laboratoire. Après la disparition de la légère coloration sodique, j'ai pu déterminer la fusion de l'argent et la volatilisation d'une partie sans provoquer l'apparition de la raie sodique plus fortement que dans le dard aérhydrique lui-même.

Dans une *seconde* préparation de l'argent par cette méthode, en opérant *dans de l'air d'une pureté exceptionnelle,* et à l'aide d'azotate d'argent, de formiate et d'acétate ammoniques privés absolument de sodium, j'ai obtenu du métal précipité et lavé qui, introduit encore *humide* dans la flamme, ne lui a pas communiqué le *moindre* caractère sodique.

Après cet essai, j'ai versé la bouillie de métal divisé dans un creuset d'argent qui venait d'être rougi ; après le repos sous une cloche, j'ai décanté le plus possible l'eau surnageante. Le liquide décanté n'a communiqué aucun caractère sodique à la flamme d'un brûleur de Bunsen. J'ai placé le creuset couvert d'une feuille de platine récemment rougie, à l'étuve chauffée à 100°, et j'ai opéré la dessiccation avec les plus grandes précautions, pour ne pas déterminer l'adhérence du métal au récipient.

Déjà à 100°, la soudure des particules s'effectue sensiblement, lors même que la dessiccation n'est pas complète, et avec un fort retrait lorsque la dessiccation est achevée. A 200°, la soudure est telle qu'on peut, à l'aide

d'une pince, retirer la masse du creuset, sauf toutefois les parties qui ont contracté de l'adhérence avec les parois. J'ai fait reposer le culot par deux points sur des blocs d'argent pur, et je l'ai chauffé de 350 à 440°, température à laquelle les particules ont tellement adhéré les unes aux autres, que j'ai pu laminer une partie de la masse sans en provoquer la déchirure.

J'ai chauffé, au dard aérhydrique, dans une coupelle de phosphate de chaux basique pur, préalablement rougie à blanc pour en chasser, autant que possible, le sodium, quelques grammes de cet argent. Le métal, après avoir imprimé très fugitivement le caractère sodique au dard, s'est fondu sans se couvrir de la moindre tache.

J'ai volatilisé au dard *oxhydrique,* à *deux* reprises, lorsque l'état de l'air me l'a permis, chaque fois au delà de 2 *grammes* d'argent du formiate. Le métal soumis à la volatilisation était contenu dans un *petit cylindre creux de charbon de cornue* ABSOLUMENT PUR, ouvert par les deux bouts et qui venait d'être chauffé à blanc pour en éliminer le sodium accidentel. Le cylindre lui-même était renfermé dans un bloc de chaux du marbre blanc dont on avait éliminé, *autant que possible,* à l'aide du dard *oxycarbohydrique,* le sodium accidentel.

Depuis le commencement jusqu'à la fin de la volatilisation que j'ai opérée au point de fusion de l'iridium, c'est-à-dire à la température la plus élevée à laquelle on puisse atteindre par l'action chimique, j'ai observé le spectre de la flamme bleue, légèrement *violacée,* comme l'est celle de l'arc électrique dans l'air pur, se dégageant par l'ouverture antérieure du cylindre, *sans apercevoir un seul instant la raie sodique, ou le spectre de la vapeur d'argent,* mais bien celui *du carbone tel qu'on l'aperçoit par l'analyse prismatique du cône interne du chalumeau oxycarbohydrique.*

Le dard était cependant chargé de vapeur d'argent au point de déposer des globules de métal et de couvrir d'oxyde jaune d'argent une plaque de marbre blanc placée à 5 centimètres de l'ouverture antérieure du cylindre,

et de répandre dans l'air des vapeurs d'oxyde jaune d'argent, en lui communiquant une forte saveur métallique.

Cette expérience capitale, dont l'exécution a été d'une difficulté extrême pour se mettre à l'abri du sodium accidentel du support et de la fusion de l'ajutage de platine du chalumeau oxhydrique, qui a été rendu à dessein long et fort épais, a été, je le répète, refaite à *deux* reprises dans *un air d'une pureté exceptionnelle*. Elle m'a pleinement convaincu de *l'impossibilité de dissocier l'argent de manière à faire naître du sodium.*

Je fais connaître plus loin les essais auxquels j'ai soumis le métal chauffé vers 440° en présence de l'air.

V. — DU CHOIX A FAIRE ENTRE LES DIFFÉRENTES MÉTHODES DE PRÉPARATION DE L'ARGENT.

Pour satisfaire au désir qui m'a été exprimé par quelques chimistes, je vais exposer brièvement mon avis sur le choix à faire entre les différentes méthodes de préparation de l'argent pur.

A l'aide de l'argent d'affinage cuprifère et ferrifère, tel qu'on peut se le procurer dans le commerce, on obtient plus facilement et plus promptement une solution d'azotate d'argent privée de tout métal étranger, que du chlorure d'argent, lequel, après le longs lavages, retient presque toujours du cuivre et du fer, qu'il est nécessaire, après l'avoir séché à basse tempéture, de lui enlever, à l'aide d'un traitement spécial, à l'eau régale, suivi d'un nouveau lavage. Il convient donc d'écarter tout procédé qui repose sur l'*emploi de chlorure d'argent.*

D'après les faits exposés ci-dessus, le choix doit donc se faire entre la réduction de l'azotate d'argent pur par :

1° Une solution alcaline sucrée;

2° Une solution de sulfite cuivreux ammoniacal;

3° Une solution d'un mélange d'acétate et de formiate d'ammoniaque.

De ces trois modes de réduction, celui qui repose sur l'emploi du sulfite cuivreux ammoniacal est le plus *laborieux ;* il expose, en outre, à produire de l'argent contenant des traces de cuivre.

Lorsqu'il s'agit de préparer à la fois une quantité de métal dépassant *cent grammes,* c'est à la réduction de l'azotate d'argent par une solution alcaline sucrée qu'il convient, à mon avis, de donner la préférence ; mais se bornant à un *maximum* de *cent grammes,* c'est la réduction au formiate d'ammoniaque qui doit l'emporter.

La solution d'hydrate sodique, pouvant être obtenue avec plus de facilité à l'état de pureté que la solution d'hydrate potassique, doit être préférée pour la réduction qui exige, de toute nécessité, l'emploi d'*un vase d'argent.*

Au besoin, la réduction de l'azotate d'argent par les formiate et acétate d'ammoniaque peut s'exécuter dans un vase de porcelaine couvert d'un vernis dur.

Pour être certain d'avoir enlevé au métal obtenu, par l'un ou l'autre de ces modes de réduction, les traces d'alumine, de chaux et de silice qu'il peut retenir, il importe de le traiter successivement, *à froid,* dans un vase de platine, par les acides sulfurique et fluorhydrique *purs* et *dilués,* et enfin à l'eau pure.

La fonte, au dard aérhydrique, du métal réduit, doit, à mon avis, être effectuée de préférence dans des coupelles confectionnées avec du *phosphate calcique* basique pur, finement broyé, lavé soigneusement à l'eau, fortement comprimées à l'état de pâte humide, et rougies à blanc, au dard aérhydrique, après avoir été séchées à l'air, à la température ordinaire. Les surfaces du métal fondu dans des coupelles de phosphate calcique sont plus nettes et plus brillantes que celles dont la fusion a été opérée dans une cavité de chaux qui, du reste, peut introduire des traces de calcium dans le métal, ainsi que je l'ai reconnu avec certitude. A moins qu'on ne se propose de faire des recherches sur des barreaux, des culots ou sur des lames, l'état le plus favorable à donner à l'argent solidifié est celui de

grains ou de grenailles *non rochés,* obtenus en versant dans de l'eau, d'une hauteur convenable, le métal fondu, *refroidi dans un milieu réducteur jusqu'à près de son point de solidification,* ainsi que je l'ai pratiqué et exposé dans mes *Nouvelles recherches sur les lois des proportions chimiques* (voir tome I, page 466, *Titre de l'argent de différentes provenances*). Mais que l'argent soit à l'état de barreaux, de culots, de lames, de grains ou de grenailles, *le métal doit être rougi dans un creuset d'argent pour chasser l'eau qui peut y exister, et doit être soumis ensuite au* ROUGE SOMBRE, *dans un courant d'hydrogène purifié,* ainsi que je l'expose dans la notice suivante.

L'argent ainsi traité acquiert une blancheur remarquable, et son titre est plus élevé que celui du métal qui n'a pas été rougi d'abord à l'air et ensuite dans l'hydrogène.

VI. — DES CONDITIONS DANS LESQUELLES L'ARGENT PUR CHAUFFÉ DANS L'AIR, DANS L'HYDROGÈNE, DANS L'OXYDE CARBONIQUE, CONSERVE SON POIDS OU SUBIT UNE PERTE DE POIDS.

En 1861, à l'occasion de l'analyse de l'iodate d'argent, dans laquelle j'avais à faire passer sur de l'argent *divisé* l'oxygène provenant de la dissociation de son iodate, j'ai recherché si l'argent éprouve un changement de poids lorsqu'on le chauffe au *rouge sombre* dans un courant d'air. Dans une note insérée dans mes *Nouvelles recherches sur les lois des proportions chimiques*, etc., tome I, pages 608 et 609, j'ai rendu compte de ces investigations. J'ai constaté alors qu'au rouge sombre il n'y a ni diminution ni augmentation de poids; mais qu'au *rouge vif* ce métal, divisé et mélangé de verre réfractaire pulvérisé, augmente de poids par suite de l'absorption de l'oxygène et de la formation de silicate d'argent.

Il y a vingt-deux ans, j'ai institué des expériences en collaboration de M. Arthur Nyst, essayeur à l'Administration des monnaies à Bruxelles, dans le but de rechercher s'il est possible d'effectuer un dosage exact d'argent et

de mercure, en soumettant leur amalgame *à une température convenable,* dans un courant d'hydrogène.

La réussite de la recherche présuppose nécessairement qu'à la température à laquelle la totalité du mercure est entraînée par l'hydrogène, l'argent lui-même ne se volatilise pas. Nous avons constaté, à cette époque, qu'en opérant sur de la tournure fine ou des lames minces d'*argent pur, préalablement chauffées près de leur point de fusion,* on peut exposer 5 grammes de ce métal dans un courant d'hydrogène à la température d'un *rouge sombre,* sans lui faire subir *une perte de poids* de $\pm$ $0^{mgr}01$. Nous avons observé, au contraire, qu'en portant la température au *rouge vif,* l'argent à l'état de tournures fines ou de lames minces subit, dans un courant d'hydrogène, et *d'une manière continue,* une perte qui s'élève en moyenne à *un millième* de sa masse par *dix minutes* de chauffe.

L'expérience nous a démontré, en outre, qu'à la température à laquelle l'argent pur se volatilise déjà très sensiblement, le métal amalgamé retient encore notablement de mercure.

Je me suis abstenu de publier le résultat de ces essais par le motif de l'insuccès de la tentative de doser le mercure en chauffant l'amalgame d'argent dans un courant d'hydrogène, et parce qu'à cette époque j'étais loin de soupçonner qu'on mettrait un jour en doute l'exactitude de mes déterminations de poids atomiques, en alléguant la possibilité de l'existence de gaz, et notamment de l'oxygène, dans le métal argent *dans l'état* sous lequel je l'ai employé dans mes expériences.

Le fait, constaté par M. Nyst et par moi, de la conservation du poids de l'argent *pur* exposé au *rouge sombre* dans un courant d'hydrogène, a son importance. En réalité, il est inconciliable avec la présence d'une quantité de gaz oxygène dans ce métal solidifié, dépassant la limite indiquée ci-dessus. L'argent est, vers 600°, très perméable à l'hydrogène; ce gaz, dont le pouvoir diffusif est si considérable, doit pénétrer dans le métal et en éliminer l'oxygène qui y serait contenu, *quel que soit son état chimique*

ou physique actuel. On le sait, à température *élevée,* l'argent dissout l'oxygène. Ce métal, qui a dissous ce gaz, dégage, sous le dard oxhydrique, d'abondantes vapeurs d'un *mélange* de métal et d'oxyde jaune d'argent, qu'on peut, ainsi que je l'ai reconnu, condenser et conserver indéfiniment sur une feuille de ce métal.

L'acide acétique dissout *à froid* l'oxyde, et laisse des *globules très brillants,* parfaitement sphériques, de ce métal.

L'argent solidifié renferme-t-il de l'*oxyde* de ce métal dissous ou interposé, comme c'est le cas du cuivre *rosette,* qui contient de l'*oxydule* de cuivre, ou contient-il exclusivement de l'oxygène *occlus* ou de l'oxygène *reclus ?*

J'appelle *occlusion* l'état dans lequel l'hydrogène se trouve dans le palladium chargé électrolytiquement de ce gaz, et *réclusion* l'état dans lequel existent les gaz dans certains solides, c'est-à-dire emprisonnés dans des cavités ou bulles dont ils ont déterminé la formation, en abandonnant, lors de leur solidification, le liquide qui les tenait *en solution.*

En 1886, M. le professeur J.-D. Van der Plaats, d'Utrecht [1], ignorant naturellement les faits observés par M. Nyst et par moi, et les recherches postérieures entreprises avec l'assistance de M. Rommelaere, a soumis à la température *rouge sombre* l'argent pur à l'état de *granules,* successivement à un courant d'*air,* à un courant d'*hydrogène* et à un courant d'*oxyde carbonique.* Il a obtenu les résultats suivants :

	gr
Poids de l'argent	10.20670
— du métal chauffé dans un courant d'air	10.20680
— du métal chauffé dans un courant d'hydrogène . .	10.20665
— du métal chauffé dans un courant d'oxyde carbonique .	10.20675

Ne pouvant garantir l'exactitude de la pesée qu'à $0^{mgr}1$, il a conclu, avec raison, à l'absence de l'oxygène dans les granules d'argent soumis à l'expé-

(1) *Over het voorkomen van zuurstof in zilver,* door J.-D. Van der Plaats (*Maandblat voor natuur wetenschappen,* 1886, n° 2, pp. 6 et 7).

rience; mais il n'a pas admis que la conservation du poids fût une preuve de l'absence de gaz occlus, ainsi que je l'ai dit ci-dessus. Pour se renseigner à ce sujet, il a soumis pendant trois heures, dans le vide d'une trompe de Sprengel, à la température rouge sombre (600°), le métal qu'il avait exposé successivement, à la même température, à un courant d'air, d'hydrogène et d'oxyde carbonique, et il reconnut qu'après ce laps de temps l'*argent n'avait pas changé de poids hors de la limite de l'exactitude de la pesée.*

Il résulte des faits consignés ci-dessus que l'argent *pur,* sous forme de tournures fines, de lames minces, de granules, rougies dans l'air, ne perd pas de son poids, étant exposé au rouge *sombre* dans un courant d'hydrogène. Le métal soumis à l'essai ne contenait donc pas *une quantité* d'oxygène appréciable dans la limite d'exactitude de la pesée. Cependant il est hors de doute que sous forme de lingot, de culot, de barreau, même de grain ou de grenaille non rochée, l'argent peut renfermer et contient souvent des petites bulles gazeuses. On peut s'assurer aisément de la présence ou de l'absence de bulles closes en soumettant le métal au *laminage* ou à la *frappe.* En cas d'existence de bulles closes, les lames suffisamment amincies, ou le disque frappé, ou les grains, présentent des *soufflures* qui souvent se déchirent et se transforment en véritables trous, en continuant le laminage ou la frappe. Ces faits parfaitement connus des ouvriers qui travaillent l'argent, s'observent constamment lorsque le métal fondu contient des gaz et qu'il est brusquement refroidi et coulé avant le dégagement de ces gaz ou avant leur élimination par un gaz réducteur.

Le même fait se présente pour l'eau aérée congelée, pour le platine, l'iridium et le platine iridié fondus, ainsi que Sainte-Claire Deville, M. G. Matthey et moi, nous l'avons constamment observé; comme on l'a constaté pour le cuivre, le bronze, le laiton, l'acier; comme je l'ai constaté pour l'or fondu sous le borax, le chlorure d'argent fondu dans le chlore; enfin, pour les chlorures alcalins fondus avec le sel ammoniac et coulés

avant que le gaz hydrogène et l'azote dissous aient eu le temps de s'échapper par un repos suffisamment prolongé à haute température.

Les phénomènes, faciles à suivre, qui se passent lors de la solidification des chlorures alcalins fondus et contenant des gaz en solution, permettent de se faire une idée exacte du mécanisme de la production des *bulles*.

Si la solidification des chlorures fondus s'effectue brusquement, les gaz éliminés par la solidification restent uniformément répandus dans la masse, sous forme de bulles presque microscopiques, et rendent la *masse opaline*, absolument comme l'eau aérée brusquement congelée.

Si la solidification des chlorures fondus, saturés de gaz, s'opère *lentement*, les faits se présentent sous un tout autre aspect : les parois seules du culot sont opalines, et l'on voit, pendant la solidification de la masse, la partie supérieure du culot s'élever fortement, quelquefois se déchirer; le volume du chlorure solidifié, au lieu d'être moindre, est presque double de celui du liquide qui lui a donné naissance.

En examinant le culot après son refroidissement, on constate l'opalinité de ses parois, la transparence parfaite du chlorure qui se trouve en contact avec les parois opalines, enfin, au centre du culot, *une cavité* de forme lenticulaire, dont l'espace est égal tantôt au quart, tantôt au tiers du volume total du culot. Cette cavité est occupée par les gaz éliminés du chlorure lors de sa solidification. En opérant sur du chlorure de sodium fondu avec du sel ammoniac, j'ai reconnu que le gaz *reclus* se compose d'azote et d'hydrogène.

Il y a soixante ans, mon vénéré maître Dumas a constaté que le sel gemme décrépitant de Wieliezka, en Pologne, doit cette propriété au gaz hydrogène presque pur qui y existe, *à pression élevée,* dans des bulles.

L'argent liquéfié contenant des gaz les abandonne, en partie du moins, en devenant solide, soit en rochant, ainsi qu'on le sait, soit par la partie inférieure en donnant naissance à des cavernes, soit à des cavités *closes* vers le centre de la masse métallique, renfermant souvent des gaz *à pression*

élevée. Dans des notices spéciales, j'expose les recherches que j'ai instituées pour résoudre la question de savoir quelle est la capacité des cavités existant dans l'argent qui a servi à mes déterminations des poids atomiques et dans le métal préparé pour le travail de revision, ainsi que pour déterminer le *volume* et la *nature* des gaz contenus dans ces cavités. L'argent renferme-t-il des gaz sous un état autre que celui de bulles closes ou à l'état de réclusion? La réponse à cette question se déduira forcément des faits que j'exposerai plus loin. Je vais rendre compte actuellement des recherches que j'ai faites, avec l'assistance de M. Rommelaere, dans le but de m'assurer des conditions dans lesquelles l'argent pur, chauffé dans de l'*air*, dans de l'*hydrogène* ou de l'*oxyde carbonique*, conserve son poids ou subit une perte de poids.

VII. — DU MODE DE RECHERCHE DE LA TEMPÉRATURE A LAQUELLE L'ARGENT PUR CHAUFFÉ DANS DE L'AIR CONSERVE SON POIDS OU SUBIT UNE PERTE DE POIDS.

Pour la recherche des conditions de température à laquelle l'argent pur, chauffé *dans l'air*, conserve son poids ou perd de son poids, et pour la reproduction à volonté de ces conditions, j'ai eu recours à l'analyse prismatique des radiations émises par l'intérieur d'un tube massif de platine laminé, clos par un bout, ouvert par l'autre bout, chauffé dans un moufle garni de platine d'un fourneau à gaz de Wiesnegg, successivement :

1° Au rouge naissant;
2° Au rouge sombre;
3° Au rouge vif;
4° Au rouge clair;
5° Au blanc,

et à la pesée de l'argent exposé, pendant un temps donné, aux températures correspondantes.

J'ai pris les dispositions suivantes pour exécuter les observations relatives aux conditions de température.

Après avoir bouché, à l'argile plastique, les fentes du moufle du fourneau et avoir garni complètement ce moufle de feuilles de platine, j'y ai introduit deux chevalets du même métal, du poids de 168 grammes, sur lesquels j'ai placé horizontalement le tube de platine bouché de manière qu'il se tînt au centre du moufle sans toucher nulle part à ses parois platinées. Il était chauffé ainsi exclusivement par les radiations de la garniture de platine. Ce tube de platine était formé d'une lame de ce métal, longue de 145 centimètres et large de 12 centimètres, du poids de 875 grammes, roulée sur elle-même, de manière à constituer un cylindre de 12 centimètres de longueur et de 45 millimètres de diamètre. Ce cylindre était engagé dans un tube épais de platine, bouché, d'un bout, à fond plat, du poids de 217 grammes, de 45 millimètres de diamètre et de 48 millimètres de hauteur. Le système, y compris les chevalets, pesait 1,260 grammes, masse dont l'échauffement et le refroidissement alternatifs étaient assez lents pour permettre des observations exactes des radiations émises par l'intérieur du cylindre.

Le bout ouvert du cylindre-tube pénétrait dans un disque de porcelaine dégourdie, ayant une ouverture égale au diamètre extérieur du tube. Ce disque était engagé à son tour dans une ouverture pratiquée au centre d'une plaque épaisse de terre réfractaire cuite, servant de porte au moufle. Cette plaque avait un tablier sur lequel reposaient deux plaques épaisses, rectangulaires, de charbon de cornue, parfaitement dressées et pouvant être rapprochées ou éloignées, de manière à constituer une fente de longueur convenable, destinée au passage d'un faisceau de lumière émise par l'intérieur du cylindre de platine.

Devant et très près des rectangles de charbon de cornue était fixée, sur un support libre, une feuille de platine qui avait à son centre une ouverture de 1 centimètre carré. La feuille était placée de telle manière que le centre

de son ouverture était en coïncidence avec le centre du cylindre-tube. La hauteur du faisceau lumineux était ainsi limitée à 1 centimètre et la largeur utilisable de la fente ne pouvait en aucun cas dépasser cette distance. Le faisceau de lumière émanée du tube était ainsi éloigné d'environ 2 centimètres des parois de celui-ci.

L'observation du degré de l'échauffement de l'intérieur du tube s'est faite alternativement par M. Rommelaere et par moi, et successivement à l'œil nu et au spectroscope. A cet effet, un spectroscope Steinheil, muni d'un micromètre à projection lumineuse, pour pouvoir juger et mesurer l'*étendue* du spectre continu produit, et un spectroscope à vision directe de M. Hilger [1], étaient disposés à hauteur convenable, le plus près possible du système d'appareil, sur un trépied de photographe, très solide, à roulettes. On le sait, grâce aux mécanismes multiples dont ces trépieds sont munis, on peut mouvoir successivement le tablier qu'ils supportent, horizontalement ou verticalement, en avant, en arrière ou de côté. On a amené ainsi facilement et exactement les spectroscopes déposés sur le tablier devant, au centre et très près de la fente d'où émanaient les radiations lumineuses. On a rendu les observations le plus précises possible en transformant en chambre obscure la vaste salle dans laquelle l'appareil était monté.

Le fourneau de Wiesnegg, surmonté d'une cheminée de tôle à registre, était placé dans une cage voûtée en communication avec une bonne cheminée d'appel. Il était chauffé à l'aide du gaz de l'éclairage, brûlant au bout de quatre becs aplatis de lampes de Bunsen, *à la pression constante de 25 millimètres d'eau*. A la canalisation du gaz, j'avais fait adapter un large tube en Y, muni d'un robinet à chacune de ses ouvertures. La clé d'un des robinets avait une ouverture de 10 millimètres de diamètre et la clé à cadran du second robinet avait une ouverture de 4.5 millimètres.

Lorsque le premier de ces robinets était complètement ouvert, le débit

(1) La description du spectroscope Steinheil et du spectroscope à vision de M. Hilger est donnée dans l'introduction de mes *Recherches spectroscopiques*.

du gaz était tel qu'en moins de 5 minutes le moufle garni de platine était chauffé au rouge naissant, et qu'en 14 et 17 minutes il était porté au point de fusion de l'argent, qui m'a semblé la température la plus élevée à laquelle on puisse atteindre pour la pression de 25 millimètres d'eau. En fermant la clé du premier robinet et en ouvrant complètement la clé à cadran du second, il a fallu, pour porter le platine garnissant le moufle au *rouge naissant,* 15 à 18 minutes; au *rouge sombre,* 25 à 29 minutes; au *rouge vif,* 36 à 40 minutes. Après avoir introduit le cylindre dans le moufle platiné, malgré sa masse si considérable, il n'a fallu que 20 à 23 minutes pour porter l'intérieur du tube au rouge naissant.

Pour l'exécution des observations spectroscopiques, j'ai rétréci *la fente du collimateur des spectroscopes, au point de voir le plus distinctement possible les raies de von Fraunhofer, les instruments étant dirigés vers le ciel* BLANC.

Ces constatations étant faites, nous avons procédé aux observations, qui ont fourni les résultats suivants :

1° *En ce qui concerne l'apparition du rouge naissant :*

Lorsque M. Rommelaere et moi nous avions séjourné préalablement au moins 15 minutes dans les ténèbres, il y a eu concordance de jugement, *à une demi-minute près,* pour l'appréciation, *à l'œil nu,* de l'apparition du rouge naissant, c'est-à-dire entre l'obscurité et *une faible lueur rougeâtre.* Substituant alors les spectroscopes à l'œil nu, nous avons constaté *un espace spectral absolument obscur,* et cela quelle qu'ait été l'ouverture de la fente des instruments.

Ces observations, répétées un très grand nombre de fois, ont donné constamment le même résultat, c'est-à-dire l'absence totale d'un espace spectral, quelque faiblement illuminé qu'il soit;

2° *En ce qui concerne l'apparition du rouge sombre :*

Pendant l'élévation continue de la température pour passer du rouge naissant au rouge sombre, appréciée à la vue, alternant rapidement les observations aux spectroscopes, nous avons reconnu, en répétant les expé-

riences à cinq jours différents, que l'espace spectral est resté obscur pendant 4.5 à 5 minutes. Dès qu'à l'œil nu nous avons jugé l'enceinte du cylindre chauffée au point d'atteindre au *rouge sombre,* nous avons aperçu l'apparition d'un espace spectral *à peine illuminé et indéfinissable sous le rapport de sa coloration.* Lorsqu'il n'y a plus eu de doute sur l'apparition d'un spectre continu, nous avons constaté, *avec certitude,* qu'il était formé à la fois de *rouge,* d'*orangé* et de *jaune,* le jaune allant de 52 à 53 de l'échelle du micromètre du spectroscope de M. Bunsen.

L'espace de temps compris entre l'apparition de l'illumination ou de la clarté *indéfinissable* et l'apparition d'un spectre continu *définissable,* a varié de 15 à 20 secondes.

Toutes les tentatives que nous avons faites pour amener l'apparition *successive* du *rouge seul,* ensuite du *rouge et de l'orangé,* ont absolument échoué. L'espace spectral est resté ou absolument obscur, ou illuminé d'une manière indéfinissable au point de vue de sa coloration, ou illuminé par un spectre continu, formé *au moins* du rouge, de l'orangé et du jaune : le *rouge* à partir de la moitié seulement de l'espace compris entre A et B, et le *jaune* jusqu'à l'*origine du vert,* 52 à 53 divisions du micromètre du spectroscope de M. Bunsen.

Les résultats ont été les mêmes, soit que nous ayons eu recours au spectroscope Steinheil à un prisme, avec échelle *illuminée* ou *obscure,* soit au spectroscope à vision directe de M. Hilger. Nos observations ne confirment donc pas les faits avancés par M. W. Draper.

Un spectre continu formé du rouge, de l'orangé et du jaune est donc la caractéristique du *rouge obscur* pour les spectroscopes employés ;

3° En ce qui concerne le *rouge vif :*

Le passage du rouge sombre au rouge vif est caractérisé par l'augmentation de l'intensité lumineuse du spectre continu et par l'apparition du vert, dont l'étendue croît graduellement avec l'élévation successive de la température. Lorsque le rouge vif a été jugé atteint, l'espace spectral, assez forte-

ment illuminé, a été limité au rouge près de A et au vert près de E, des raies de Fraunhofer ;

4° En ce qui concerne le *rouge clair :*

Lors du passage du rouge vif au rouge clair, nous avons constaté encore une augmentation de l'intensité lumineuse et de l'étendue de l'espace spectral qui est allé de A à G des raies de Fraunhofer ;

5° En ce qui concerne le *blanc :*

L'analyse prismatique des radiations émises par un sphéroïde de platine pur amené en pleine fusion, a fourni un spectre continu intensément illuminé, dont l'étendue a été en deçà de A et est allée jusqu'à H et H′ des raies de Fraunhofer.

Ainsi qu'il est dit ci-dessus, les observations spectroscopiques qui précèdent ont été exécutées lorsque la fente du collimateur était rétrécie au point de voir, le plus distinctement possible, les raies de Fraunhofer, les spectroscopes étant dirigés vers le ciel blanc. En élargissant la fente des spectroscopes de manière à faire disparaître, à la lumière diffuse blanche, la perception des raies de Fraunhofer, l'analyse prismatique des radiations émises par le cylindre chauffé au rouge *naissant* a fourni *toujours* un espace spectral absolument obscur, et, au rouge *sombre,* un spectre continu dont l'intensité lumineuse et l'étendue ont été augmentées.

Par conséquent, les indications d'intensité lumineuse et des limites des spectres continus sont strictement adéquates au pouvoir absorbant du spectroscope employé et aux conditions de l'ouverture de la fente du collimateur fixée ci-dessus, c'est-à-dire de la visibilité la plus nette possible des raies de Fraunhofer, le spectroscope étant dirigé vers le *ciel blanc.*

VIII. — DE LA CONSERVATION OU DE LA PERTE DE POIDS DE L'ARGENT PUR CHAUFFÉ DANS L'AIR AU REPOS, DU ROUGE NAISSANT AU ROUGE CLAIR.

Après quelques tâtonnements, l'expérience m'a conduit aux dispositions suivantes pour résoudre le problème posé.

Sans apporter un changement quelconque à l'appareil décrit ci-dessus, j'ai introduit dans le cylindre massif de platine une plaque de porcelaine *dégourdie* de 10 centimètres de longueur et de 5 à 6 millimètres d'épaisseur, reposant par ses bords vers le milieu du cylindre.

La surface supérieure de cette lame de porcelaine était munie d'une série de petits cônes tronqués distants les uns des autres de 5 millimètres environ, destinés à servir de support à l'argent soumis à l'essai. Le sommet des cônes tronqués, qui n'avaient guère que 1 millimètre de diamètre, avait été parfaitement dressé au même niveau et poli afin de ne pas contracter de l'adhérence avec la lame d'argent que ces sommets devaient supporter. Avant de déposer la lame d'argent sur les cônes tronqués de la plaque de porcelaine, celle-ci avait été chauffée longtemps au rouge vif dans le cylindre même, puis lentement refroidie.

Disposant d'une balance permettant la pesée du *gramme* au *millième* du milligramme près, mais dont l'*instabilité relative inhérente à toute balance* réduit l'exactitude de la pesée de *deux* à *trois* millièmes de milligramme [1], j'ai employé aux déterminations une lame très mince d'argent, du poids d'environ 1 gramme. Cette manière de procéder m'a fait gagner beaucoup de temps, tout en donnant toute garantie d'exactitude. Ayant constaté, par des essais préalables, que, sous l'influence d'une chaleur relativement peu élevée, l'argent laminé sans recuit perd de sa rigidité en même temps que

[1] Je dirai aux chimistes et aux physiciens qui considéreraient cette sensibilité comme exagérée, que le Bureau international des poids et mesures dispose d'une balance en état de peser le gramme à $0^{mgr}001$ près, et qu'à l'Exposition internationale de Paris, en 1878, M. Sacré a exposé une balance qui réalise avec certitude la même exactitude.

de son poli, et se couvre souvent d'un givre blanc et même de stries blanches dans le sens du laminage, j'ai procédé *avant* et *après* l'action de la chaleur à l'inspection microscopique de la lame mince d'argent et à l'essai de sa rigidité en comparant celle-ci à la lame dont un bout avait été détaché pour être soumis à la chauffe.

En agissant ainsi, j'ai constaté les résultats suivants :

I

Un barreau d'argent de 5 centimètres de longueur, 1 centimètre de largeur et 1 1/2 centimètre de hauteur, après avoir été chauffé près de son point de fusion et maintenu longtemps à cette température et refroidi à l'air, a été laminé entre des cylindres d'acier polis et huilés constamment jusqu'à *cinq centièmes* environ de millimètre d'épaisseur. Le laminage s'est effectué sans que la lame obtenue ait présenté *la moindre soufflure.*

La lame a été lavée à l'alcool, puis décapée en la laissant séjourner plusieurs heures à froid, dans l'eau bouillie acidulée par 5 p. c. de son volume d'acide chlorhydrique pur, ensuite dans de l'eau ammoniacale, enfin dans de l'eau pure, séchée à la température ordinaire dans le vide maintenu sec; elle est brillante, rigide; à la température ordinaire elle émet, après plusieurs réflexions, une lumière variant *du jaune orangé au jaune-vert pur.* Au rouge sombre, la couleur de la lumière réfléchie est jaune orangé avec une pointe de rouge. Un bout de la lame, destiné à l'essai, pesait $0^{gr}987.158$.

a. Ce bout, après avoir séjourné pendant vingt minutes dans le cylindre de platine chauffé au *rouge naissant,* pesait $0^{gr}787.160$.

La chaleur a fait perdre à la lame de sa rigidité et de son brillant; elle paraît sensiblement plus blanche.

b. La lame est placée une deuxième fois dans le cylindre de platine et

chauffée au rouge naissant; après y avoir séjourné une demi-heure, elle pesait après refroidissement 0gr987.157.

Quoique ayant perdu encore de son brillant, sa rigidité n'est pas devenue moindre.

c. La lame est remise une troisième fois dans le cylindre, dont on élève lentement la température au rouge sombre, et à l'apparition, par l'analyse spectrale, d'un spectre formé exclusivement du rouge, de l'orangé et du jaune.

Après un séjour d'une demi-heure, la lame a été retirée avec son support; après son refroidissement, elle pesait 0gr987.158.

Elle était devenue absolument blanche, avait perdu complètement sa rigidité, et elle était aussi fortement recuite que si elle avait été chauffée au rouge vif.

d. Elle est introduite une quatrième fois dans le cylindre de platine, dont on élève lentement la température jusqu'à ce que son rayonnement produise, à l'analyse spectrale, l'apparition *exclusive* du rouge, de l'orangé et du jaune, température qu'à l'aide de soins non interrompus on s'efforce de maintenir aussi constante que possible. Après avoir séjourné dans ces conditions pendant 45 minutes dans le cylindre de platine, elle pesait, après refroidissement, 0gr987.160.

e. Le lendemain, la lame a été remise une cinquième fois dans le cylindre, dont on avait élevé assez rapidement la température jusqu'à l'apparition d'un espace spectral formé exclusivement du rouge, de l'orangé et du jaune. Après un séjour de 35 minutes et son refroidissement complet, son poids était de 0gr987.154.

Après ces chauffes successives, la lame était couverte par des stries, *dans le sens du laminage,* d'un givre d'un blanc éblouissant.

f. La lame est remise une sixième fois dans le cylindre, dont on élève la température jusqu'à ce que l'analyse prismatique des radiations de l'enceinte permette d'apercevoir d'une manière *certaine* et *permanente* le

COMMENCEMENT du *vert;* après avoir maintenu cette température pendant 20 minutes, la lame refroidie pesait $0^{gr}987.042$.

g. La lame est remise une septième fois dans le cylindre, dont on avait porté la température assez haut pour que l'analyse prismatique des radiations de l'enceinte permît d'apercevoir au spectre continu dont le vert livide cesse d'être visible à la *position* occupée par la *première raie verte du spectre des raies électriques de l'air sec dont la tension est réduite à 2 centimètres.*

La lame, après avoir séjourné 30 minutes dans le cylindre, pesait, après son refroidissement complet, $0^{gr}984.335$. Elle avait donc perdu $0^{gr}002.707$ de son poids, soit $0^{gr}001.000$ par 10 minutes de chauffe.

II

Un barreau d'argent de 4 centimètres de longueur sur 1 1/2 centimètre de hauteur et de largeur, chauffé successivement au dard aérhydrique près de son point de fusion et au rouge sombre *dans une atmosphère d'hydrogène,* fut laminé sans recuit, entre des cylindres d'acier polis et huilés, jusqu'à ce que la lame obtenue eût $0^{mm}05$ environ d'épaisseur. Cette lame fut lavée à l'alcool, décapée à froid à l'eau bouillie, acidulée par 5 p. c. de son volume d'acide chlorhydrique liquide, traitée par l'eau ammoniacale et lavée ensuite à l'eau pure.

La lame était rigide, blanche et brillante; à la température ordinaire, elle émettait, par plusieurs réflexions, une lumière variant du jaune orangé au jaune vert pur. Le poids d'un bout détaché était de $0^{gr}992.426$.

a. Ce bout fut introduit dans le cylindre de platine chauffé au rouge sombre et maintenu aussi exactement que possible à cette température pendant huit heures. Le lendemain, son poids était de $0^{gr}992.419$. La lame avait éprouvé un recuit complet et était devenue d'un blanc mat éblouissant.

d. Elle fut replacée dans le cylindre de platine, dont l'enceinte avait été chauffée de manière à émettre des radiations qui, à l'analyse prismatique,

permettaient d'apercevoir un spectre continu, dont le vert livide était visible jusqu'à la position occupée par la première raie verte des raies électriques atmosphériques. Après un séjour de 15 minutes dans le cylindre, la lame refroidie pesait $0^{gr}991.024$; elle avait donc perdu $0^{gr}001.395$, c'est-à-dire $0^{gr}001$ de son poids par 10 minutes de chauffe.

Il résulte avec certitude des recherches qui précèdent que : 1°, du *rouge naissant au rouge sombre,* l'argent se recuit complètement dans l'air en perdant son brillant pour devenir d'un blanc mat éblouissant et en *conservant son poids;* 2°, au delà du rouge sombre, ce métal éprouve DANS L'AIR *une perte continue.*

Le rouge sombre et l'absence complète du vert dans le spectre continu, observé par l'analyse prismatique (effectuée à l'aide des spectroscopes utilisés), les radiations émises par l'argent, sont donc les conditions-limites de température pour la conservation du poids de ce métal, soumis à l'action de la chaleur *dans l'air au repos.*

IX. — DES DISPOSITIONS PRISES POUR LA RECHERCHE DES CHANGEMENTS DE POIDS ÉPROUVÉS PAR L'ARGENT CHAUFFÉ SUCCESSIVEMENT DANS L'HYDROGÈNE ET DANS L'AIR.

L'appareil à dégagement d'hydrogène se composait :

a. Du générateur à hydrogène de M. Debray. On sait qu'il consiste en deux grands flacons, placés au même niveau, munis chacun d'une tubulure inférieure, mise en rapport à l'aide d'un large et épais tube de caoutchouc désulfuré. Afin d'éviter le suintement observé souvent lorsque le tube de caoutchouc est appliqué directement sur les tubulures, un bouchon de verre, terminé extérieurement par un tube à étranglements, était rodé et fixé solidement sur les tubulures. Le tube de caoutchouc était adapté à son tour solidement par ses deux bouts sur les tubes à étranglements. Grâce à cette disposition, l'appareil a pu fonctionner d'une manière

presque continue pendant au delà de six semaines sans produire le moindre suintement.

L'un des grands flacons était rempli de zinc en grenailles épaisses. L'autre contenait une solution très diluée de sulfate de cuivre, faiblement acidulée à l'acide sulfurique pur. Le zinc se couvre ainsi de cuivre; il décompose l'acide sulfurique sans produire de l'acide sulfureux ou de l'acide sulfhydrique, si l'on a soin de maintenir le flacon à zinc à basse température.

La tubulure supérieure du flacon à zinc était munie d'un bouchon de caoutchouc désulfuré, traversé par un tube à robinet. On réglait l'ouverture de ce robinet suivant le volume d'hydrogène à produire et à laisser passer par tout le système d'appareil pendant l'unité de temps.

Le zinc employé provenait de *calamines* de la Vieille-Montagne. Je n'y ai point trouvé de l'arsenic. Pour le priver complètement de carbone et de toute substance susceptible de prendre avec l'hydrogène la forme gazeuse, on l'avait distillé une seconde fois avec de l'oxyde de zinc fortement calciné, et les vapeurs métalliques avaient été condensées dans des récipients en argile réfractaire.

b. Le tube à robinet, traversant le bouchon de caoutchouc fixé sur la tubulure supérieure du flacon à zinc, était mis en rapport avec un grand flacon tubulé rempli entièrement de pierre ponce concassée, imbibée d'une solution saturée d'hydroxyde de potassium. Ce flacon était suivi d'un second, également tubulé, contenant de la pierre ponce concassée, imbibée d'une solution saturée de sulfate de cuivre. L'hydrogène, en passant successivement au travers des milieux alcalin et cuivrique, se dépouillait de vapeurs acides ou de gaz sulfurés qu'il pouvait accidentellement entraîner. A sa sortie du flacon à sulfate de cuivre, l'hydrogène traversait un tube en verre infusible de 120 centimètres de longueur, contenant dans sa première moitié une colonne de 45 centimètres de longueur de tournure de cuivre, et dans sa seconde moitié une colonne de 45 centimètres de longueur de tournure d'argent. Le tube, reposant dans une gaine de tôle

de 90 centimètres de longueur, contenait de la magnésie. La gaine était chauffée *au rouge sombre* sur toute sa longueur pendant le passage de l'hydrogène. Si le zinc renferme seulement des traces d'arsenic, le commencement de la colonne de tournure de cuivre fixe cet arsenic, et le métal se colore en gris d'acier par la formation d'arséniure de cuivre; si l'hydrogène contient soit de l'acide sulfhydrique, soit de l'acide sulfureux, la surface de la tournure de cuivre se colore en noir. Le zinc employé était si parfaitement privé d'arsenic que j'ai pu dissoudre près de 4 kilogrammes de ce métal sans blanchir la tournure de cuivre chauffée au rouge, et ayant maintenu constamment le flacon à zinc entre 15 et 20°, je n'ai pas observé trace de sulfuration du cuivre. Le rôle du tube à tournures métalliques a été borné à la transformation en eau de l'oxygène entraîné par l'hydrogène.

J'ai fait passer l'hydrogène sur une colonne de tournure d'argent, pour avoir la certitude que l'argent soumis au rouge dans une atmosphère de ce gaz n'éprouverait aucune altération par suite de ses impuretés accidentelles. Aussi, grâce aux précautions prises, je n'ai pu constater, dans aucun essai, la moindre altération de la surface du métal soumis à l'expérience. Le tube à cuivre et à argent était muni d'un robinet destiné à intercepter la communication entre le générateur de l'hydrogène et le système de dessiccation de ce gaz.

c. L'hydrogène, à sa sortie du tube à cuivre et à argent, étant saturé d'humidité, a été desséché en le faisant passer successivement sur du chlorure de calcium poreux et concassé, contenu dans une longue et large éprouvette à pied; il traversait ensuite deux tubes en U, dont les branches avaient 35 centimètres de longueur, et remplis, le premier, de chlorure de calcium fondu et concassé, et le second, d'hydroxyde de potassium fondu et concassé en très menus fragments. Au tube à hydroxyde potassique était adapté un tube en U moitié moins long, rempli d'amiante feutré, récemment rougi, destiné à retenir les poussières pouvant être entraînées par le courant.

La branche libre du tube à amiante était munie d'un robinet pour établir ou arrêter à volonté le courant, lorsque tout le système était rempli d'hydrogène purifié et séché.

Telles étaient les dispositions de l'appareil fournissant l'hydrogène.

d. Pour exposer, à chaud, l'argent dans un courant lent d'hydrogène, je me suis servi d'un tube de porcelaine vernie *intérieurement* et *extérieurement,* de 5 1/2 centimètres de diamètre intérieur et de 60 centimètres de longueur. Le tube de porcelaine avait été fabriqué expressément pour pouvoir tenir le vide, étant chauffé au rouge vif. Dans une des notices suivantes, je m'expliquerai plus au long sur la fabrication, les qualités et les défauts des tubes de porcelaine.

Le tube était engagé dans un fourneau longitudinal à *moufle tubulaire aplati;* les diamètres du moufle étaient respectivement 8 centimètres en largeur et 6 centimètres en hauteur, de manière à laisser latéralement, entre le moufle et le tube de porcelaine, un espace libre pour l'observation de la température soit à l'œil nu, soit au spectroscope. Ce fourneau était chauffé à l'aide d'une grille à gaz de l'éclairage à becs aplatis, disposée au bas, vers le milieu du fourneau, permettant d'élever et de maintenir constante la température du moufle tubulaire du *rouge naissant au rouge sombre et ensuite jusqu'au point de fusion de l'argent.*

L'argent était contenu dans une nacelle.

J'ai dû renoncer à l'emploi de nacelles d'argent, à cause de la propriété que possède ce métal de se souder déjà au rouge *naissant* à l'argent qui y est placé.

J'ai eu donc recours à une nacelle mince de porcelaine de Berlin vernie (sauf le *fond extérieur*), de *16 centimètres* de longueur sur 4 1/2 centimètres de largeur et de hauteur.

Pour éviter l'adhérence de la nacelle au vernis du tube en porcelaine, j'ai introduit dans ce tube une longue et large feuille de platine le tapissant presque complètement.

Les chimistes se font généralement de singulières illusions sur la constance de poids des nacelles de porcelaine vernie portées à température élevée. J'ai reconnu avec certitude que ces nacelles ne présentent un poids à peu près constant qu'étant employées à une température beaucoup inférieure à celle à laquelle elles ont été élevées pour amener leurs vernis à ne plus rien céder des alcalis qui entrent dans leur composition. Et encore, après avoir perdu ainsi de 7 à 9 milligrammes de leur poids, la constance de leur masse est renfermée dans une limite de $\pm$ $0^{mgr}25$. Le doute n'est pas possible à ce sujet. Pour ce motif, la nacelle de porcelaine, avant d'être pesée pour recevoir l'argent, avait été maintenue, au *rouge vif,* pendant toute une journée dans un léger courant d'hydrogène.

Du reste, après avoir exposé l'argent au courant d'hydrogène et l'avoir ensuite chauffé au *rouge sombre* pour chasser l'hydrogène retenu en remplacement des gaz éliminés, j'ai eu soin de vérifier le poids de la nacelle, l'argent en ayant été retiré et, au besoin, la nacelle traitée à froid, à l'acide azotique dilué, pour enlever les traces d'argent resté adhérent au vernis.

Avant de déterminer le poids de l'argent introduit dans la nacelle, j'ai porté le tout dans le moufle décrit ci-dessus, dont les fentes étaient bouchées, entièrement garni de feuilles de platine du fourneau à gaz de Wiesnegg.

Le moufle était chauffé au rouge sombre, et j'y ai maintenu le tout, pendant un quart d'heure *au moins,* le moufle étant fermé, condition dans laquelle l'argent pur, qui a été préalablement chauffé au *rouge vif,* conserve son poids, ainsi que je l'ai établi ci-dessus.

Lorsque le moufle a été convenablement refroidi, que la nacelle avec l'argent en a été retirée et abandonnée au refroidissement complet *dans l'air sec,* on a déterminé ensuite le poids total, dont on a déduit le poids initial de la nacelle. On a glissé la nacelle au milieu du tube en porcelaine, *préalablement rempli d'air sec,* et disposé dans le moufle tubulaire. On a adapté, avec des ligatures solides, en fil de cuivre laminé, à chacun des bouts du

tube qui sortaient de 20 centimètres du fourneau, une calotte pyriforme de caoutchouc *naturel,* parfaitement séchée dans le vide. Chaque calotte contenait *un flacon de verre* dont le fond était enlevé. Chacun de ces flacons pénétrait de 2 centimètres dans le tube ; ils étaient destinés à soustraire le caoutchouc au rayonnement de l'intérieur du tube de porcelaine.

Après avoir fait pénétrer le tube du robinet qui termine l'appareil à hydrogène dans la partie tubulaire de la calotte de caoutchouc adaptée à l'extrémité du tube de porcelaine, on a couvert cette partie tubulaire d'une solide ligature en fil de cuivre rouge laminé.

A l'aide d'un tube courbé à *angle droit,* on a mis ensuite en rapport la partie tubulaire de la calotte de caoutchouc appliquée sur l'extrémité droite du tube de porcelaine avec un tube en U dont les branches avaient 35 centimètres de hauteur sur 2 centimètres de diamètre, contenant dans la première branche du chlorure de calcium fondu et concassé, et dans la seconde, de l'hydroxyde de potassium fondu, concassé en très menus fragments, séparé à l'aide d'une spire en fil de platine, du chlorure calcique, et surmonté d'un tampon d'asbeste feutré et rougi. A 4 centimètres de l'ouverture de chaque branche du tube à condensation de l'eau, était soudé un petit tube ouvert de 5 centimètres de longueur sur 3 millimètres de diamètre intérieur, et sur l'ouverture de chaque branche était soigneusement rodé à l'émeri un bouchon creux de verre, ouvert par le bas et troué latéralement à la hauteur de petit tube soudé à la branche. Pendant la pesée du système, l'ouverture de l'un des bouchons restait en communication avec l'ouverture d'un des petits tubes, afin d'établir l'équilibre entre la pression interne et la pression externe ; après la pesée, ce bouchon était tourné pour intercepter l'accès de l'air extérieur et l'augmentation de poids du système, lorsqu'il n'était pas adapté à l'appareil à hydrogène, ou, y étant adapté, celui-ci ne fonctionnait pas. L'expérience m'a démontré qu'à l'aide de cette disposition, *du reste parfaitement connue,* on se met efficacement à l'abri de l'humidité atmosphérique, et on garantit

dans la limite des erreurs inévitables des observations, l'exactitude du résultat.

Enfin, le tube destiné à fixer l'eau était mis en communication avec un appareil à boules de Liebig, contenant de l'acide sulfurique. En terminant tout le système par un tube de Liebig renfermant de l'acide sulfurique, j'avais pour but de préserver le tube à condensation de l'eau de l'humidité de l'air et de me renseigner en même temps du fonctionnement de tout l'appareil et de la rapidité relative du courant d'hydrogène. Lorsque, par suite du passage d'une quantité suffisante d'hydrogène, l'air atmosphérique sec, contenu dans le tube de porcelaine, était complètement éliminé, la clé du robinet passant par le bouchon de caoutchouc adapté sur la tubulure supérieure du flacon à zinc, a été fixée de manière à laisser passer *bulle à bulle* l'hydrogène au travers de l'acide sulfurique contenu dans l'appareil de Liebig. En recueillant l'hydrogène, j'ai constaté que dans ce cas il passe *un litre* d'hydrogène en 25 à 30 minutes par l'appareil, ce qui est un volume amplement suffisant pour renouveler l'atmosphère gazeuse enveloppant l'argent.

Afin de maintenir *à la température ordinaire* les calottes de caoutchouc et la moitié environ des extrémités du tube en porcelaine engagé dans le moufle tubulaire, on les a entourées d'une *spire creuse,* très flexible, de plomb, par laquelle un courant d'eau froide passait pendant que 18 centimètres, sur une longueur totale de 60 centimètres, étaient chauffés au rouge sombre. J'ai emprunté ce moyen de réfrigération à Henri Sainte-Claire Deville et Debray.

M. Rommelaere et moi nous avons jugé de la température à laquelle était porté le tube de porcelaine en observant, alternativement à l'œil nu et au spectroscope, l'espace laissé libre entre le moufle tubulaire aplati et le tube, en nous conformant strictement aux conditions consignées ci-dessus. A cet effet, le collimateur des spectroscopes était disposé le plus près possible devant l'espace laissé libre entre le moufle tubulaire aplati et le

tube de porcelaine. La vaste salle dans laquelle tout l'appareil était monté sous une hotte en communication avec une cheminée d'appel, était transformée en chambre obscure, afin de pouvoir régler la température. Malgré le robinet à clé à cadran, le règlement de celle-ci a exigé des soins continus, tant que le fourneau à moufle tubulaire n'a pas été porté à un degré de chaleur constant; ce qui ne s'est réalisé qu'après deux à deux heures et demie de chauffe, lorque nous sommes parvenus à établir l'équilibre entre la chaleur reçue par la flamme entourant le moufle et la chaleur perdue par le rayonnement du fourneau tubulaire.

La nacelle et l'argent qui avaient été exposés au courant d'hydrogène sec, entre le rouge naissant et le rouge sombre, après avoir été refroidis et pesés, ont été introduits dans le moufle garni de platine du fourneau de Wiesnegg et placés sur les chevalets ayant servi de support au cylindre-tube, lors de la détermination des conditions dans lesquelles l'argent conserve son poids ou subit une perte de poids.

L'introduction de la nacelle avec l'argent dans le moufle étant faite, celui-ci a été fermé à l'aide de la plaque de terre réfractaire munie des dispositifs décrits dans la notice n° VII.

Après avoir amené devant la plaque fermant le moufle le trépied portant les spectroscopes, on a allumé la grille à gaz établie sous le fourneau et l'on a chauffé, *le plus lentement possible,* le moufle entre le rouge naissant et le rouge sombre. Ce degré de chaleur étant atteint, on a maintenu cette température constante pendant *quinze* à *vingt minutes,* des essais préliminaires ayant prouvé qu'un séjour plus prolongé était sans effet sur l'augmentation de poids de l'argent.

Lorsque la nacelle avec l'argent était soit dans le tube de porcelaine glissé dans le moufle tubulaire, soit dans le moufle du fourneau de Wiesnegg, le danger à craindre était évidemment une élévation de température dépassant le rouge sombre. *Pour ce motif, tous nos efforts ont consisté à maintenir la chaleur* ENTRE *le rouge naissant et le rouge sombre, c'est-à-dire à l'état*

où, au spectroscope, on aperçoit un espace spectral à peine éclairé et indéfinissable au point de vue de sa coloration.

On le conçoit, les difficultés pour l'exécution de ces expériences, qui semblent simples, ont été fort grandes, et ce n'est qu'après avoir perdu beaucoup de temps à des essais préliminaires que nous sommes parvenus à réaliser les conditions voulues.

Quoi qu'il en soit de ces difficultés, en se conformant aux dispositions indiquées ci-dessus, on a constaté les résultats ci-après désignés :

X. — DES RÉSULTATS OBTENUS.

I

1° Poids de la nacelle portée d'abord, pendant six heures, au rouge vif, dans le moufle garni de platine, et ensuite chauffée, pendant huit heures, au rouge sombre, dans le tube de porcelaine placé dans le moufle tubulaire, au sein d'une atmosphère d'hydrogène renouvelée et refroidie dans l'air sec [1]. 39.23845

2° Poids de la nacelle et de l'argent en *grenailles brillantes non rochées* [2], chauffés au rouge *sombre* dans le moufle tapissé de platine et refroidis à l'air sec 144.15520

3° Poids de l'argent employé 104.91675

4° Poids de la nacelle et de l'argent chauffés pendant huit heures, entre le rouge naissant et le rouge sombre, dans l'hydrogène sec et refroidis dans cette atmosphère. . . . 144.15230

5° Poids de l'argent. 104.91385

(1) Toutes les pesées inscrites dans cette notice ont été effectuées avec une balance moyenne construite par M. Sacré. Les pesées sont exactes à $\pm$ 0gr000.05, soit à 0gr000.1 maximum d'incertitude.

(2) L'argent avait été traité à l'hydrate de sodium, puis chauffé au dard aérhydrique jusqu'à disparition complète du spectre sodique. (Voir, pour le traitement, p. 5 et suiv.)

6° Poids de la nacelle et de l'argent chauffés pendant une heure, entre le rouge naissant et le rouge sombre, dans un moufle garni de platine et refroidis dans l'air sec . . . . gr 144.15350

7° Poids de l'argent. 104.91500

8° Poids de la nacelle, après en avoir retiré l'argent devenu d'un blanc éblouissant (1) 39.23820

9° Poids de l'argent. 104.91530

10° Poids du tube à condensation de l'eau :

a. Avant le passage de l'hydrogène. 156.32750

b. Après le passage de l'hydrogène et l'élimination de ce gaz par l'air sec (2). 156.33025

11. Poids de l'eau condensée. 0.00275

II

1° Poids de la nacelle 39.23820

2° Poids de la nacelle et de l'argent *en grains*, d'un blanc mat, non rochés (3), chauffés au rouge sombre dans le moufle garni de platine et refroidis à l'air sec. 200.59150

3° Poids de l'argent. 161.35330

4° Poids de la nacelle et de l'argent après avoir été chauffés pendant neuf heures, entre le rouge naissant et le rouge sombre, dans une atmosphère d'hydrogène sèche et refroidis ensuite dans ce gaz. 200.58660

(1) Voir aux notices suivantes pour le poids spécifique et le titre de la grenaille d'argent, *avant* et *après* avoir été soumise successivement à l'action de l'hydrogène et de l'air, au rouge sombre.

(2) *Dans toutes les expériences* inscrites dans cette notice, l'atmosphère d'hydrogène du tube à condensation de l'eau a été remplacée par de l'air séché au même degré que l'hydrogène qui l'avait traversé. La pesée du tube a été faite après ce remplacement.

(3) Les grains d'argent étaient une partie du métal qui a servi aux synthèses des bromures, de l'iodure et de l'azotate d'argent. (Voir *Nouvelles recherches sur les lois des proportions chimiques*, etc., tome I, p. 717.)

	gr
5° Poids de l'argent.	161.34840
6° Poids de la nacelle et de l'argent chauffés à nouveau pendant une demi-heure, au rouge sombre, dans le moufle garni de platine et refroidis ensuite à l'air sec	200.58890
7° Poids de la nacelle de porcelaine après en avoir retiré l'argent	39.23700
8° Poids de l'argent	161.35110
9° Poids du tube à condensation de l'eau :	
a. Avant le passage de l'hydrogène	156.33025
b. Après le passage de l'hydrogène	156.33410
10° Poids de l'eau condensée	0.00385

III

1° Poids de la nacelle	39.23780
2° Poids de la nacelle et de l'argent, en *lames* minces [1], chauffés au rouge sombre dans un moufle garni de platine et refroidis ensuite dans l'air sec	126.86170
3° Poids des lames	87.62390
4° Poids de la nacelle et de l'argent chauffés entre le rouge naissant et le rouge sombre, pendant huit heures, dans une atmosphère d'hydrogène et refroidis ensuite dans l'air sec	126.86030
5° Poids des lames	87.62250
6° Poids de la nacelle et de l'argent chauffés au rouge sombre, pendant une heure, dans un moufle garni de platine et refroidis ensuite à l'air sec	126.86110

[1] Les lames d'argent provenaient de barreaux laminés entre des lattes d'argent pur, au grand laminoir de l'Hôtel des monnaies. Les lames constituaient une partie de la matière qui m'a servi, en 1858, aux synthèses du chlorure et du sulfure d'argent.

	gr
7° Poids de la nacelle après en avoir retiré l'argent. . .	39.23740
8° Poids des lames	87.62370
9° Poids du tube à condensation de l'eau :	
a. Avant le passage de l'hydrogène.	156.33900
b. Après le passage de l'hydrogène.	156.34200
10° Poids de l'eau condensée	0.00300

IV

1° Poids de la nacelle	39.23740
2° Poids de la nacelle et de l'argent en *petits blocs* [1] d'un blanc mat, chauffés au rouge sombre dans un moufle garni de platine et refroidis ensuite dans l'air sec	135.69640
3° Poids de l'argent	96.45900
4° Poids de la nacelle et de l'argent chauffés entre le rouge naissant et le rouge sombre, pendant neuf heures, dans une atmosphère d'hydrogène sec et refroidis ensuite dans ce gaz.	135.69480
5° Poids de l'argent	96.45740
6° Poids de la nacelle et de l'argent chauffés, pendant une heure, au rouge sombre dans le moufle garni de platine et refroidis ensuite à l'air sec	135.69570
7° Poids de la nacelle après en avoir retiré l'argent. . .	39.23750
8° Poids de l'argent	96.45820
9° Poids du tube à condensation de l'eau :	
a. Avant le passage de l'hydrogène	156.33350
b. Après le passage de l'hydrogène.	156.33600
10° Poids de l'eau condensée	0.00250

[1] Les blocs d'argent provenaient d'une partie des barreaux qui avaient fourni les lames d'argent employées pour la synthèse du chlorure et du sulfure de ce métal. Les blocs avaient été chauffés longtemps près de leur point de fusion.

V

1° Poids de la nacelle chauffée préalablement au *rouge vif*, pendant *six heures*, dans le moufle garni de platine et refroidie à l'air sec.	gr 44.21830
2° Poids de la nacelle et de l'argent en petits blocs [1] d'un blanc mat, chauffés pendant quinze minutes, au rouge sombre, dans un moufle garni de platine et refroidis ensuite à l'air sec.	250.14430
3° Poids de l'argent.	205.92600
4° Poids de la nacelle et de l'argent chauffés pendant huit heures, entre le rouge naissant et le rouge sombre, dans une atmosphère d'hydrogène et refroidis ensuite dans ce gaz.	250.14190
5° Poids de l'argent.	205.92360
6° Poids de la nacelle et de l'argent chauffés pendant une heure, au rouge sombre, dans un moufle garni de platine et refroidis ensuite à l'air sec	250.14220
7° Poids de la nacelle après en avoir retiré l'argent. . .	44.21790
8° Poids de l'argent	205.92430
9° Poids du tube à condensation de l'eau :	
a. Avant le passage de l'hydrogène	156.34250
b. Après le passage de l'hydrogène.	156.34460
10° Poids de l'eau condensée	0.00210

[1] Les petits blocs avaient été débités, au ciseau d'acier trempé, d'une latte de 4 centimètres de longueur sur 1 1/2 centimètre de hauteur, et décapés ensuite à l'acide chlorhydrique. Le métal, *avant* d'être coulé dans une lingotière, avait été affiné au gaz oxhydrique, puis lentement refroidi, près de son point de solidification, *dans ce gaz rendu réducteur*. L'argent est le même que celui qui a fourni les grains employés à l'expérience II. La surface des petits blocs avait été amenée en partie en fusion pour s'assurer de la présence ou de l'absence de petites bulles. *Tous les blocs trouvés bulleux avaient été écartés.*

VI

	gr
1° Poids de la nacelle	44,21790
2° Poids de la nacelle et de trois barreaux d'argent [1] chauffés pendant quinze minutes, au rouge sombre, dans le moufle garni de platine et refroidis dans l'air sec	150.81590
3° Poids de l'argent.	106.59800
4° Poids de la nacelle et de l'argent chauffés pendant dix heures, entre le rouge naissant et le rouge sombre, dans une atmosphère d'hydrogène et refroidis dans ce gaz	150.81520
5° Poids de l'argent.	106.59730
6° Poids de la nacelle et des barreaux d'argent chauffés pendant une heure, au rouge sombre, dans le moufle garni de platine et refroidis à l'air sec.	150.81570
7° Poids de la nacelle après en avoir retiré l'argent et refroidie à l'air sec	44.21770
8° Poids de l'argent	106.59800
9° Poids du tube à condensation de l'eau :	
a. Avant le passage de l'hydrogène.	156.34620
b. Après le passage de l'hydrogène.	156.34850
10° Poids de l'eau	0.00230

VII

1° Poids de la nacelle	44.21770
2° Poids de la nacelle et de *quatre petits barreaux* d'argent [2]	

[1] Les trois barreaux avaient été détachés au ciseau d'acier de la latte dont on avait enlevé les blocs employés pour l'expérience n° V. Les barreaux avaient été chauffés à leur point de fusion; l'un d'eux présentait une caverne qui s'était ouverte lors de l'essai au chalumeau aérhydrique. Les deux autres contenaient des bulles d'une petitesse extrême.

[2] Les petits barreaux provenaient d'une coulée d'argent préparé par l'action d'une solution de sucre de lait et d'hydrate de potassium sur le chlorure d'argent. Le métal avait

	gr
chauffés au rouge sombre, dans le moufle garni de platine, et refroidis ensuite à l'air sec	199.68480
3° Poids de l'argent.	155.46710
4° Poids de la nacelle et de l'argent chauffés entre le rouge naissant et le rouge sombre, pendant dix heures, dans une atmosphère d'hydrogène et refroidis dans ce gaz	199.68290
5° Poids de l'argent.	155.46520
6° Poids de la nacelle et de l'argent chauffés au rouge sombre, pendant une heure, dans le moufle garni de platine et refroidis dans l'air sec.	199.68360
7° Poids de la nacelle, l'argent en ayant été retiré . . .	44.21800
8° Poids de l'argent	155.46560
9° Poids du tube à condensation de l'eau :	
a. Avant le passage de l'hydrogène	156.34900
b. Après le passage de l'hydrogène	156.35050
10° Poids de l'eau	0.00150

VIII

1° Poids de la nacelle chauffée pendant six heures, au rouge vif, dans le moufle garni de platine et refroidie dans l'air sec	41.82150
2° Poids de la nacelle et de trois culots d'argent [1] chauffés au rouge sombre, dans le moufle garni de platine, et refroidis dans l'air sec.	162.13820

été fondu avec 5 p. c. de son poids de borate de sodium desséché, contenant 10 p. c. d'azotate de sodium, et coulé ensuite dans une lingotière. Les barreaux avaient été chauffés au chalumeau aérhydrique, au point de fusion de leurs surfaces; l'un d'eux était *très légèrement* bulleux.

[1] Les trois culots provenaient de la fonte au chalumeau aérhydrique de l'argent pulvérulent obtenu à l'aide de la réduction du chlorure par une solution alcaline de saccharose. (Voir à la p. 11 et au 3° de la p. 27.)

	gr
3° Poids de l'argent	121.31670
4° Poids de la nacelle et des trois culots d'argent chauffés pendant huit heures, entre le rouge naissant et le rouge sombre, dans une atmosphère d'hydrogène renouvelée et refroidis dans ce gaz	162.13590
5° Poids de l'argent.	121.31440
6° Poids de la nacelle et des trois culots chauffés pendant une heure, au rouge sombre, dans le moufle garni de platine et refroidis ensuite à l'air sec	162.13770
7° Poids de la nacelle, l'argent en ayant été retiré . . .	41.82180
8° Poids des trois culots	121.31590
9° Poids du tube à condensation de l'eau :	
a. Avant le passage de l'hydrogène.	156.35050
b. Après le passage de l'hydrogène.	156.35340
10° Poids de l'eau condensée	0.00290

IX

1° Poids de la nacelle	41.82180
2° Poids de la nacelle et de l'argent, en tournures fines *comprimées* (1), chauffés au rouge sombre, pendant une demi-heure, dans le moufle garni de platine et refroidis à l'air sec.	177.12470
3° Poids de l'argent	135.30290
4° Poids de la nacelle et des tournures chauffées entre le rouge naissant et le rouge sombre, pendant huit heures, dans	

(1) Les tournures ont été fournies par le culot tronconique d'argent du poids de 870 grammes, dont la préparation et le traitement ont été décrits p. 27 et suivantes. Les tournures, après décapage, avaient été chauffées au rouge vif et enfin comprimées entre les lames d'argent pur, pour permettre l'introduction d'un poids suffisant de métal dans la nacelle.

une atmosphère d'hydrogène renouvelée et refroidies ensuite à l'air sec . . . . . gr 177.12190

5° Poids des tournures 135.30010

6° Poids de la nacelle et des tournures chauffées à nouveau entre le rouge naissant et le rouge sombre, pendant six heures, dans une atmosphère renouvelée d'hydrogène et refroidies ensuite dans l'hydrogène 177.12230

7° Poids de l'argent 135.30050

8° Poids de la nacelle et des tournures chauffées au rouge sombre, pendant une demi-heure, dans le moufle garni de platine et refroidies ensuite à l'air sec. 177.12420

9° Poids de l'argent 135.30240

10° Poids de la nacelle et des tournures chauffées *au rouge vif*, pendant une demi-heure, dans une atmosphère d'hydrogène renouvelée et refroidies ensuite dans le courant. . . 177.09850

11° Poids de la nacelle, les tournures en ayant été enlevées [1] 41.82180

12° Poids de l'argent 135.27670

13° Poids du tube à condensation de l'eau :

a. Avant le passage de l'hydrogène 156.35420

b. Après le passage de l'hydrogène 156.35630

14° Poids de l'eau condensée 0.00210

Le tableau suivant résume les faits consignés ci-dessus :

[1] Poids initial de la nacelle. Par suite de la forte élévation de la température, les tournures avaient pénétré dans le vernis et y étaient tellement adhérentes, qu'en arrachant l'argent la partie soudée au vernis y est restée et la nacelle a été perdue.

NUMÉROS D'ORDRE.	ÉTAT DE L'ARGENT. — A Métal *ancien*. N Métal *nouveau*.	Poids de l'argent *avant* l'action de l'hydrogène.	Poids de l'argent *après* l'action de l'hydrogène.	Diminution de poids par l'action de l'hydrogène	Diminution de poids en centmillionièmes.	Poids de l'argent soumis successivement à l'action de l'hydrogène et de l'air au rouge sombre.	Augmentation de poids par l'action de l'air au rouge sombre.	Augmentation de poids en centmillionièmes.	Poids de l'eau produite par l'action de l'hydrogène.
		gr	gr	gr		gr	gr		gr
I. . .	N Grenailles .	104.91675	104.91385	0.00290	276	104.91500	0.00115	109	0.00275
II . .	A Grains. . .	161.35330	161.34840	0.00490	304	161.35110	0.00270	167	0.00385
III . .	A Lames. . .	87.62390	87.62250	0.00140	159	87.62370	0.00120	137	0.00300
IV . .	A Petits blocs	96.45900	96.45700	0.00160	165	96.45820	0.00120	125	0.00250
V . .	A Petits blocs	205.92600	205.92360	0.00240	116	205.92430	0.00070	34	0.00210
VI . .	A Barreaux .	106.59800	106.59730	0.00070	65	106.59800	0.00070	65	0.00230
VII. .	N Barreaux .	155.46710	155.46520	0.00190	123	155.46560	0.00040	28	0.00150
VIII .	N Culots. . .	121.31670	121.31440	0.00190	157	121.31590	0.00150	123	0.00290
IX . .	N Tournures.	135.30290	135.30010	0.00280	207	135.30240	0.00230	170	0.00190
	SOMMES.	1174.96365	1174.94275	0.02090	0.00001778	1174.95420	0.01185	0.00001009	0.02280

Des *neuf* échantillons d'argent employés, *sept* étaient sous des *états différents*. Parmi ces échantillons, *cinq* constituaient des restants du métal dans l'état sous lequel il a servi à mes *anciens* travaux, et *quatre* se rapportaient

à l'argent *nouveau,* obtenu lors de mes recherches de revision, mais dans *les mêmes conditions de* FONTE que le métal ancien, ainsi que je l'expose plus loin.

Le poids total de l'argent, soumis au rouge sombre, à l'action de l'hydrogène, s'élève à 1174^{gr}963.65; soit un poids moyen par essai de 130 grammes. Le minimum a été de 87^{gr}623.90, et le maximum de 205^{gr}926.00. Le poids de métal mis en œuvre a été limité, pour l'argent ancien, par la quantité restée en ma possession *sous l'état donné,* et, pour le métal nouveau, par la capacité de la nacelle devant contenir l'argent.

Sous l'influence de l'hydrogène, les 1174^{gr}963.65 ont été réduits à 1174^{gr}942.75; ils ont perdu 2090/117496365 de leur poids, soit, en nombres ronds, 1/50000. Le maximum de la perte s'est élevé à 30/1000000, soit 1/33000, et le minimum de la perte à 60/10000000, soit 1/245000.

Les 1174^{gr}942.75 d'argent soumis à l'hydrogène, chauffés ensuite à la même température dans l'air, sont devenus 1174^{gr}954.20; il y a donc eu une augmentation de poids s'élevant à 1185/1147942.57, soit 1009/100000000, représentant la moitié environ de la perte de poids que l'hydrogène avait fait éprouver au métal mis en expérience; le maximum de l'augmentation a été 167/100000000 et le minimum 65/100000000.

En admettant que la perte de 2090/100000000 représentât de l'oxygène enlevé, j'aurais dû recueillir une somme de 0^{gr}023.50 d'eau; l'expérience m'en a donné 0^{gr}022.80.

Il résulte de ce qui précède que l'argent employé par moi pour l'exécution de mes travaux sur les poids atomiques, et que le métal reproduit dans des *conditions identiques de fonte,* contiennent, *dans les mêmes limites étroites,* des gaz parmi lesquels se trouve l'oxygène, au rouge sombre; l'hydrogène enlève indubitablement l'oxygène et déplace par diffusion les autres gaz; dans les mêmes conditions de température, l'oxygène ne se substitue que pour la moitié du poids des gaz éliminés par l'hydrogène.

Quant aux conséquences à tirer des faits constatés, j'y reviendrai plus loin.

XI. — DE LA FUSION DE L'ARGENT DANS DES MILIEUX DIFFÉRENTS.

Ayant constaté que l'argent fondu et solidifié dans des conditions différentes, et notamment sous une couche de chlorure de calcium ou de borax, contient ou peut contenir des bulles gazeuses, j'ai tenu à m'assurer s'il en est de même de ce métal liquéfié et solidifié dans une atmosphère d'oxyde carbonique ou d'hydrogène, et si, après cette refonte, on retrouve le poids de l'argent mis en expérience. A cet effet, j'ai institué les deux essais suivants :

1° *Fonte de l'argent dans l'oxyde carbonique.*

Le cylindre d'argent pur, fait au tour à l'aide du culot tronconique, dont il a été question page 35, a été introduit dans un creuset de charbon de cornue, purifié soigneusement et *brasqué* ensuite *à l'aide de phosphate de chaux* privé de fer [1]. La brasque avait une capacité cylindrique un peu supérieure au volume du cylindre. Le creuset, couvert d'un couvercle d'un même charbon, a été placé dans un creuset de porcelaine, lequel a été ensuite rempli complètement de charbon de bois pulvérisé et purifié. Après avoir couvert ce creuset de son couvercle, le système a été chauffé dans un moufle de fourneau de Wiesnegg, porté à la température de la pleine fusion de l'argent, placé dans une coupelle d'os à côté du creuset.

Après avoir maintenu pendant une demi-heure cette température, on a laissé se refroidir lentement le tout. Le refroidissement étant effectué, on a brisé le creuset de porcelaine auquel adhérait fortement son couvercle verni.

[1] Mon illustre maître Dumas a fondu de l'argent dans l'oxyde carbonique; j'ai, d'après sa demande, repris son expérience, par le motif qu'il a placé l'argent dans le creuset de charbon de cornue, *sans intermédiaire de phosphate basique de calcium*. On sait qu'au point de fusion de l'argent, le carbone se dissout dans ce métal, fait qui peut influer sur la quantité de gaz qui entre en solution, après la solidification du métal.

En ouvrant le creuset en charbon, j'ai constaté que la surface inférieure de son couvercle était tapissée de petits globules d'argent brillant. *La fonte s'était donc accomplie avec volatilisation de ce métal.*

Le cylindre d'argent pesait :

a. Avant la fonte	gr 251.918
b. Après la fonte	251.873
d'où une perte de poids de.	0.045

Les surfaces du cylindre refondu étaient brillantes, parfaitement moulées sur le phosphate calcique, sauf la base supérieure, qui était légèrement convexe et présentait, en outre, vers son centre, une dépression irrégulière correspondant au retrait du métal lors de sa solidification.

Chauffé au dard du chalumeau aérhydrique avec excès d'hydrogène, j'ai pu refondre successivement et superficiellement la base supérieure, et au *minimum* le tiers de la surface cylindrique, communiquant avec cette base, sans en provoquer le soulèvement et l'apparition de bulles gazeuses quelque petites qu'elles soient; tandis qu'au milieu et à la base inférieure, la présence de petites bulles closes s'est manifestée par un très léger soulèvement de la surface, et la production de bulles d'une petitesse extrême qui ont éclaté ensuite. Il est donc établi qu'en le fondant dans une atmosphère d'oxyde carbonique, l'argent perd de son poids par volatilisation, et emprunte au milieu où sa fusion s'accomplit une très petite quantité de gaz qu'il retient, en partie du moins, après sa solidification. Ce fait est conforme à celui observé par Dumas.

2° *Refonte de l'argent dans l'hydrogène.*

J'ai soumis à la fonte, dans une atmosphère renouvelée d'hydrogène sec, le cylindre refondu dans l'oxyde carbonique. A cet effet, le cylindre avait été placé dans une grande nacelle de charbon de cornue purifié, *brasquée à l'aide de phosphate calcique basique pur.* La brasque avait une cavité de la

longueur du cylindre, et une capacité double du volume de celui-ci. On a introduit la nacelle dans un tube de porcelaine vernie intérieurement et extérieurement, fixé dans un fourneau à réverbère, d'un diamètre intérieur de 20 centimètres. Le tube de porcelaine, avant d'être introduit dans le fourneau, avait été enduit à 1 centimètre d'épaisseur, sur une longueur de 18 centimètres, d'un lut fait d'un mélange d'argile plastique et de plombagine, afin de pouvoir supporter une très haute température sans se déformer. Le fourneau a été alimenté au petit coke brûlant dans de l'air comprimé, injecté à l'aide d'une turbine.

L'argent fondu et maintenu au moins vingt minutes en fusion dans une atmosphère d'hydrogène pur et sec, convenablement renouvelée, a été abandonné à un refroidissement lent, dans la même atmosphère.

Le cylindre d'argent pesait :

		gr
a.	Avant sa refonte [1]	251.729
b.	Après sa refonte dans l'hydrogène	251.431
	Il avait donc perdu	0.298

La surface supérieure du lingot était convexe et d'un blanc mat, *sans nulle apparence de rochage.* Les surfaces en contact avec la brasque de phosphate calcique basique étaient cristallines, striées, d'un brillant éblouissant.

J'ai pu refondre successivement au dard du chalumeau aérhydrique, avec excès d'hydrogène, la surface supérieure et la moitié supérieure des surfaces latérales du lingot, sans provoquer ni soulèvement, ni apparition de bulles gazeuses; mais la moitié inférieure des surfaces latérales, ainsi que la partie intérieure du lingot, amenées successivement en fusion, se sont

[1] Le poids du cylindre fondu dans l'oxyde carbonique était de 251^{gr}873, ainsi qu'il est dit ci-dessus. Ce poids a été amené à 251^{gr}729, par la volatilisation du métal lors de la recherche, à l'aide du chalumeau aérhydrique, des gaz qui y étaient contenus. On observe toujours une perte de poids dans cette recherche, et cette perte croît avec le temps employé à l'essai.

montrées bulleuses quoique très faiblement, absolument comme le cylindre refondu et refroidi dans l'oxyde carbonique, comme les culots fondus au chalumeau aérhydrique, refroidis et solidifiés dans le gaz rendu réducteur.

L'argent fondu dans l'hydrogène retient donc, après sa solidification, une *très faible quantité* de ce gaz, mais suffisante toutefois pour être découverte par une refonte partielle. La fonte lui a fait perdre 1/880 de son poids.

Après ces essais, le cylindre a été chauffé au rouge sombre dans une atmosphère d'hydrogène sec, renouvelée, ainsi qu'il est dit ci-dessus, pour lui enlever l'air qu'il aurait pu renfermer, ayant été chauffé au chalumeau aérhydrique. Il a été abandonné ensuite au refroidissement dans l'hydrogène et conservé pour être soumis au vide à la température rouge sombre, afin d'en extraire et mesurer les gaz qui y seraient contenus.

XII. — DE LA FONTE DE L'ARGENT DANS LES CONDITIONS PRATIQUÉES POUR L'OBTENTION DU MÉTAL AYANT SERVI A MES DÉTERMINATIONS DE POIDS ATOMIQUES, ET DE LA FONTE DE L'ARGENT OPÉRÉE DANS UN MILIEU CAPABLE DE SATURER CE MÉTAL D'OXYGÈNE.

Avant de faire l'exposé de ces essais, je tiens à déclarer ne les avoir entrepris qu'ensuite du désir *formel* qui m'en a été exprimé par feu mon vénéré maître Dumas. Je rappellerai d'abord que j'ai fondu l'argent pulvérulent après y avoir ajouté *cinq pour cent* de son poids de borax, lequel contenait *dix pour cent* d'azotate de sodium, et qu'une partie du métal a été coulée dans une lingotière pour le transformer en *barreau,* et qu'une autre partie a été coulée dans de l'eau, de manière à le convertir en *grains* ou en *grenaille* non rochés. Je ferai remarquer que, d'après ces proportions, le mélange ne contenait qu'un *demi pour cent* de nitre *cubique.*

1° On a opéré un mélange intime de 50 grammes de borax déshydraté et pulvérisé, de 5 grammes d'azotate de sodium et de 935 grammes d'argent pulvérulent, obtenu par l'action d'une solution d'azotate d'argent saturée

de saccharose, sur un excès de solution, à 10 p. c., d'hydroxyde de sodium, en ébullition dans une grande bassine d'argent, puis convenablement lavé et purifié ainsi qu'il est dit page 27.

Pour se conformer entièrement au procédé suivi par moi, on a introduit ce mélange dans un creuset de terre réfractaire dit *creuset de Paris,* et, après l'avoir couvert de son couvercle, on l'a placé dans un second creuset, qu'on a muni d'un couvercle luté. On a soumis ensuite le tout à une chaleur suffisante pour opérer la fusion de l'argent. Après le refroidissement réalisé lentement, on a brisé le creuset contenant le lingot et on a maintenu celui-ci dans de l'eau en ébullition, acidulée à l'acide chlorhydrique, qu'on a renouvelée jusqu'à solution complète du borax adhérent.

Le culot tronconique, séché, présentait *identiquement* le même aspect que celui que j'ai décrit page 34, et obtenu en fondant l'argent au sein du borax *seul*. Sa surface supérieure, d'un blanc mat, légèrement convexe, offrait vers le centre une dépression irrégulière, et le sommet moulé sur le creuset présentait *trois* petites cavernes sans communication avec l'intérieur.

J'ai chauffé le culot à un fort chalumeau d'argent alimenté au gaz de l'éclairage et à l'air amené à l'aide d'une trompe à eau, de manière à fondre successivement et *superficiellement* : 1° sa surface supérieure; 2° son contour jusqu'à son sommet; j'ai constaté ainsi, avec *une certitude complète,* que la moitié au moins du culot était privée de bulles gazeuses, et que l'autre moitié ne contenait pas plus de petites bulles closes que l'argent fondu au sein du borax seul.

Je ne me suis pas contenté de cette constatation : j'ai fait mettre le culot tronconique au tour à chariot, et on l'a réduit *sous mes yeux en tournures fines*. On le sait, les métaux malléables et ductiles *non bulleux* fournissent ainsi des tournures *continues;* tandis que les mêmes métaux bulleux produisent des tournures *discontinues*. Or, après que l'outil eut enlevé le *tiers inférieur* du culot, le métal n'a pas cessé de donner des tournures continues.

Il y avait donc absence de bulles closes dans les deux tiers du culot à partir de la base du cône.

2° On a décapé par de l'eau acidulée par 5 p. c. d'acide chlorhydrique, en ébullition dans un vase de porcelaine, les tournures obtenues, pour leur enlever l'acier amené par l'outil. Le fer se dissout en même temps que de l'argent. Ce dernier métal est attaqué, par l'intervention de l'air, avec formation de chlorure d'argent. Au bout d'une demi-heure que dure le décapage, cette attaque est assez forte pour que le liquide, dans lequel les tournures ont séjourné, se trouble par l'addition de l'eau. J'ai constaté qu'en substituant de l'eau acidulée par l'acide sulfurique à l'eau acidulée à l'acide chlorhydrique, de l'argent entre en dissolution, au point que le liquide de décapage se colore en brun noirâtre par l'acide sulfhydrique.

On a lavé ensuite les tournures à l'eau pure, jusqu'à disparition de toute acidité.

Après dessiccation, les tournures d'argent dont le poids était de 927 grammes, ont été saupoudrées de 25 grammes d'azotate de sodium fondu et pulvérisé, puis fortement comprimées. La masse a été introduite dans un creuset dit de Paris (contenu dans un second creuset), chauffé au delà de la température de la fusion de l'argent, et dans lequel on avait porté, en pleine fusion, une quantité suffisante de borax pour remplir ses pores, afin de soustraire ses parois internes à l'action de l'azotate de sodium en décomposition. Lorsque tout l'argent a été fondu et que l'azotate alcalin ajouté a paru décomposé entièrement, en formant un bourrelet sur les parois du creuset tout autour des bords de la surface convexe produite par le métal fondu, on a versé petit à petit de l'azotate de sodium en décomposition, chauffé, dans un creuset d'argent, près du point de fusion de ce métal, en prenant la précaution d'en verser suffisamment pour couvrir la surface du bain métallique, et assez pour dépasser le bourrelet adhérent aux parois et destiné à préserver celles-ci de l'attaque de l'azotate sodique.

A mesure que la température de l'argent s'est élevée beaucoup au delà de son point de fusion, la surface du bain découvert, ressemblant d'abord à un miroir mercuriel, m'a paru perdre singulièrement de son aspect métallique; elle a *positivement rougi,* pour gagner ensuite de la *translucidité* et se colorer enfin en *bleu très violacé;* il m'a semblé que le fond du creuset, chauffé à très haute température, était visible au travers de l'argent. J'ai observé des phénomènes analogues en fondant l'argent au chalumeau oxhydrique dans une cavité de chaux pure, ou dans une cavité de magnésie pure confectionnée par feu le colonel Caron, à l'aide de la compression de la magnésie fortement calcinée.

Près de son point d'ébullition, l'argent semble donc acquérir une certaine transparence. Henri Sainte-Claire Deville et moi nous avons constaté le même fait pour le platine porté au point de fusion de l'iridium. Quoi qu'il en soit de cette observation, illusion du sens de la vue ou réalité, lorsque l'argent avait été maintenu de *douze* à *quinze* minutes en contact avec l'azotite de sodium en décomposition ignée, on l'a abandonné à un refroidissement lent dans le creuset couvert.

En découvrant, après la solidification, le creuset, on a constaté que le métal avait roché au point de projeter *abondamment* des globules non seulement sur les parois, mais sur le couvercle du creuset. La surface du culot présentait, vers le centre, un cratère d'environ 2 centimètres de diamètre sur 1 $^1/_2$ centimètre de hauteur; on a brisé le creuset à coups de marteau pour en détacher le culot, le laver à l'eau bouillante et le décaper ensuite à l'eau acidulée à l'acide chlorhydrique, enfin à l'eau ammoniacale.

Après sa dessiccation, le poids du culot était de $862^{gr}5$; il avait donc perdu $65^{gr}5$ de son poids, représentant le poids des globules d'argent projetés par le dégagement violent de l'oxygène lors de la solidification.

L'examen attentif du culot a permis de constater que le cratère, existant

à son *centre,* présentait un nombre considérable de petits cratères contournés en tous sens et formés de globules adhérents les uns aux autres. La surface inférieure du culot était parsemée de nombreuses cavernes.

Ayant fait mettre ce culot au tour, j'ai reconnu que ces parois étaient *très légèrement* bulleuses; en effet, la continuité des tournures fines était rarement interrompue; son intérieur, au contraire, était rempli de grosses bulles, visibles à l'œil, contenant du gaz à pression élevée; enfin la masse interne constituait une véritable éponge métallique, *n'ayant absolument rien de commun avec l'argent fondu et refroidi dans les conditions pratiquées par moi ; je n'en excepte même pas le métal affiné au gaz tonnant, versé dans l'eau sans avoir été convenablement refroidi dans un gaz réducteur et produisant des grains ou des grenailles* ROCHÉS.

3° Après ces constatations, j'ai soumis à la refonte, dans un creuset dit de Paris, les tournures décapées et la partie du culot restée intacte, en couvrant le métal de 5 p. c. de son poids de borax contenant 10 p. c. d'azotate de sodium. Lorsque l'argent fut liquéfié, on l'a versé d'une hauteur convenable dans de l'eau pour le transformer en partie en grains et en partie en grenailles. Les grains et les grenailles ne présentaient aucun indice de rochage; j'ai essayé un grand nombre des grains et des grenailles au dard du chalumeau aérhydrique, et j'ai reconnu ainsi que certains d'entre eux étaient absolument privés de bulles gazeuses, et que d'autres en contenaient des quantités infiniment petites. Sans faire un choix entre les grains et les grenailles au point de vue de leur état bulleux ou non bulleux, je m'en suis servi pour déterminer, dans le vide, leur contenu en gaz et pour en mesurer le poids spécifique.

4° Pour me rapprocher autant que possible des conditions dans lesquelles j'ai opéré, en 1861, pour la coulée de 2,875 grammes effectuée en une seule fois, on a soumis à la fonte un mélange formé de 1,500 grammes d'argent pur pulvérulent, préparé, comme il est dit page 24, de 75 grammes de borax desséché et pulvérisé et de $7^{gr}5$ d'azotate de sodium. Lorsque

l'argent fut fondu, on l'a coulé dans une lingotière de fer dont le récipient avait 30 centimètres de longueur, 3 centimètres de largeur et 2 centimètres de hauteur. Le récipient était enduit d'une bouillie faite d'un mélange de kaolin naturel et de kaolin calciné, et réduit en poussière impalpable. Après la dessiccation de l'enduit à la température ordinaire, la lingotière a été assez fortement chauffée pour chasser l'eau retenue par l'argile. La latte obtenue avait *un centimètre et demi* environ de hauteur. Pour lui enlever le kaolin adhérent, on l'a frottée d'abord au sable rugueux, et, après l'avoir rougie, on l'a couverte complètement de potasse caustique du tartre, qu'on a maintenue pendant quelques minutes en fusion à sa surface; on a dissous ensuite, à l'eau, l'alcali tenant les éléments du kaolin en suspension et en solution, et la latte d'argent séchée a été débitée, au ciseau d'acier poli, huilé, en barreaux de 3 à 5 centimètres de longueur sur 1 centimètre de largeur. Les petits barreaux, ainsi obtenus, ont été décapés à l'acide chlorhydrique dilué, puis lavés à l'eau ammoniacale et enfin à l'eau pure.

Après avoir été chauffés longtemps au rouge vif, jusqu'à la disparition du potassium et du sodium, dans la flamme du chalumeau aércarbohydrique, ceux-ci ont été portés au dard aérhydrique au point de fusion de leur surface pour s'assurer de la présence ou de l'absence de bulles gazeuses. Les barreaux se sont conduits absolument de la même manière que les petits barreaux obtenus, en 1861, par le même procédé de fusion et de coulage, et dont une partie notable avaient été conservés.

Sous le laminoir, trois des barreaux, prélevés dans la partie de la latte le plus lentement refroidie, se sont laissé amincir, *sans recuit,* jusqu'à cinq à six centièmes de millimètre d'épaisseur, sans présenter une soufflure ou un trou. Une des lames ainsi produites a servi à l'expérience I, décrites pages 54 et suivantes. *Ces barreaux étaient donc privés de bulles closes.*

Au § VII de cette notice, j'ai exposé les changements de poids que les barreaux ont éprouvés, étant chauffés au rouge sombre successivement dans une atmosphère d'hydrogène et dans l'air.

Dans les notices consacrées à la recherche de la nature et du contenu en gaz, du poids spécifique et du rapport proportionnel de l'argent avec le chlorure de potassium de différentes provenances, sont consignés les résultats constatés à l'aide de barreaux et de lames fournis par la coulée décrite ci-dessus.

XIII. — DE LA NATURE ET DE LA QUANTITÉ DES GAZ CONTENUS DANS L'ARGENT SOUS DES ÉTATS DIVERS ET DE PROVENANCES DIFFÉRENTES.

Après avoir constaté que certains échantillons de l'argent ayant servi à l'exécution de mes travaux sur les poids atomiques et le métal obtenu dans des conditions identiques contiennent des bulles gazeuses, et après avoir déterminé la diminution de poids que subit l'argent lorsqu'il est chauffé au rouge sombre dans l'hydrogène sec, et l'augmentation subséquente qu'il présente lorsqu'il est rougi dans l'air, j'ai recherché la nature et le contenu en gaz pour des états différents. A cet effet, j'ai suivi la méthode employée par mon illustre maître Dumas. On sait qu'elle consiste à chauffer et à maintenir l'argent au rouge sombre dans le vide, tant qu'il fournit trace de gaz, et à recueillir celui-ci pour en déterminer le volume et la nature. Dans l'application de cette méthode, j'ai eu soin de priver l'espace de vapeur mercurielle qui aurait pu altérer l'argent, et j'ai eu recours, pendant l'extraction du gaz, à l'analyse spectrale pour déterminer la nature de celui-ci, et, après sa récolte, j'ai contrôlé le résultat obtenu à l'aide de l'analyse chimique.

Lors de ses recherches *sur la présence de l'oxygène dans l'argent métallique* [1], Dumas a trouvé que ce métal, fondu dans les conditions généralement usitées, retient moyennement 57 centimètres cubes d'oxygène par kilogramme et qu'après avoir été soigneusement privé de ce gaz, fondu

[1] *Ann. de chimie et de physique*, 1878; 5e série, t. XIV, p. 289.

dans le vide, il possède, après sa solidification, un poids spécifique de $10^{gr}512$. Le volume du kilogramme d'argent solide est donc de $95^{cm^3}06$. Mon illustre maître a constaté que le volume du gaz oxygène retenu par le métal peut s'élever de 158 à 174 centimètres cubes par kilogramme, lorsque le métal a été maintenu longtemps en fusion dans un milieu capable de lui fournir de l'oxygène. Il s'est abstenu de mesurer le poids spécifique de l'argent contenant ainsi de 1.6 à 2 fois son volume d'oxygène. Cette détermination aurait été importante au point de vue de l'état dans lequel le gaz existe dans le métal solidifié. Je reviendrai, du reste, très au long, sur le poids spécifique de l'argent aux différents états dans lesquels j'ai employé ce métal pour mes travaux sur les poids atomiques.

M. Mallet [1] a reconnu que l'argent fondu au *dard oxhydrique, sur un support de charbon de sucre pur,* retient, après sa solidification, $34^{cm^3}63$ d'oxygène par kilogramme, et M. Santos, ayant répété ces essais sous la direction de M. Mallet, a trouvé 30 centimètres cubes, c'est-à-dire environ le tiers du volume de l'argent. Je crois devoir faire remarquer que lors des nombreuses fontes, exécutées par moi, de l'argent au chalumeau oxhydrique ou oxycarbohydrique, le métal a souvent *roché* et a été fortement bulleux, lorsque, sa fusion étant accomplie, je n'avais pas rendu le dard réducteur pour éliminer l'oxygène absorbé par le métal liquéfié à *haute température.* Et même en agissant ainsi, il arrive que le volume de l'argent refroidi et solidifié ensuite dans le gaz réducteur est augmenté de 5 p. c. par suite de l'existence de *bulles gazeuses.* Dans la notice consacrée au poids spécifique de l'argent sous différents états, je mettrai ce fait hors de tout doute.

Quoi qu'il en soit de cette remarque, en admettant les nombres indiqués ci-dessus, et *en attribuant la perte éprouvée sous l'action de l'hydrogène au rouge sombre par le métal employé par moi à mes travaux sur les poids atomiques,* et par le métal reproduit dans les mêmes conditions de fonte et d'état,

[1] *Revision of the atomic Weight of Aluminium* (*Philosophical Transactions of the royal Society of London* for the year 1880, p. 1003 à 1020).

ces métaux contiendraient respectivement *en moyenne* par KILOGRAMME :

	gr
D'après Dumas.	0.08151
— Mallet.	0.04761
— Santos.	0.04289
— . Stas	0.01778

Les longs et minutieux détails dans lesquels je suis entré à l'occasion du métal employé à mes anciens travaux et à l'occasion du métal préparé par les différentes méthodes de vérification indiquées dans le présent travail, me dispensent de définir plus amplement l'origine et l'état physique de l'argent. Je puis donc me borner à décrire le procédé que j'ai suivi pour extraire et doser les gaz contenus dans ces métaux, et pour essayer d'en reconnaître la nature. Pour toutes ces recherches, M. Rommelaere m'a prêté un concours dévoué, dont je ne saurais assez le remercier.

Quel qu'ait été son état, l'argent, après avoir été rougi à l'air et refroidi ensuite sous une cloche renfermant de l'air maintenu sec, à l'aide de l'acide sulfurique, a été placé dans une nacelle de porcelaine, préalablement chauffée au rouge vif pendant six heures, refroidie ensuite à l'air sec et pesée, ainsi qu'il est dit dans la notice IX, littéra *D*.

La nacelle contenant le métal pesé a été introduite soit dans un tube de verre *aussi peu fusible que possible,* bouché par un bout, soit dans un tube de porcelaine, ouvert par un bout ou par les deux bouts. Le tube ouvert par les deux bouts était identique aux tubes décrits ci-dessus pour soumettre les différents échantillons d'argent à un courant d'hydrogène.

Pour empêcher l'adhérence de la nacelle avec le verre ou avec le vernis de la porcelaine chauffée, j'ai garni les tubes de verre et de porcelaine d'une feuille de platine suffisamment longue et large pour couvrir complètement leurs parois intérieures en contact avec la nacelle de porcelaine.

Le tube de verre réfractaire, bouché par un bout, avait 50 centimètres environ de longueur, 58 millimètres de diamètre extérieur et 52 millimètres de diamètre intérieur. Il provenait de l'une des deux fontes de verre

que j'ai fait opérer en 1861, pour me procurer des ballons, des flacons, des cylindres, etc., en verre inattaquable aux acides et aussi peu fusible que possible. Il renfermait :

Acide silicique	77.3
Oxyde de potassium	6.3
— de sodium	6.5
— de calcium	10.0
	100.0

J'ai armé le bout ouvert du tube d'une douille de laiton de 5 centimètres de longueur, dans une rainure à laquelle se vissait, avec interposition d'une rondelle de cuir parfaitement dressée, séchée et imbibée de paraffine dans le vide, un disque muni d'un robinet soudé de même métal, mais à clef de bronze. La douille était fixée sur le verre à l'aide d'un mastic formé de gomme-laque qui avait été dissoute dans l'alcool anhydre, précipitée par l'eau, puis fondue dans le vide sec, et de pierre ponce finement broyée et calcinée. Ce mastic présente l'avantage d'être *sans tension dans le vide,* à la température ordinaire, mais il a l'inconvénient d'être cassant lorsqu'on exerce une traction sur lui. Pour ce motif, après que la douille fut mastiquée sur le tube, j'ai couvert extérieurement d'un bourrelet assez épais du même mastic 1 centimètre de la douille, de manière à boucher les pertuis pouvant exister entre celle-ci et le verre. Enfin, j'ai répandu sur ce bourrelet une forte couche de gomme-laque qui avait été dissoute dans l'alcool absolu et fondue ensuite dans le vide.

Le tube bouché, muni de sa douille ainsi mastiquée, a tenu parfaitement le vide en maintenant son extrémité à la température ordinaire. Je me suis assuré de ce fait en mettant en communication le robinet de la douille avec un tube barométrique en T, plongeant dans la même cuvette qu'un baromètre proprement dit, et en adaptant au bout opposé au tube T un robinet en communication avec une pompe à mercure. Après avoir fait fonctionner la pompe de manière à réduire la tension interne au minimum possible, j'ai fermé la clef du robinet en communication avec la pompe. Quelles

qu'aient été les oscillations du baromètre survenues pendant un septenaire, la différence initiale est restée constante, la température ne variant pas.

Pour soumettre à l'action de la chaleur le bout du tube fermé contenant la nacelle avec l'argent, j'ai glissé celui-ci dans un *moufle tubulaire aplati* d'un fourneau longitudinal décrit page 60. Avant la mise en position du tube dans le moufle, j'ai eu soin d'enduire complètement les parois de celui-ci d'une couche d'une solution saturée d'azotate de magnésium dans laquelle j'avais incorporé, autant que possible, de la magnésie fortement calcinée, pour provoquer son indifférence chimique. Après l'avoir bouché à l'aide d'une plaque en terre réfractaire, enduite également de la pâte magnésienne, j'ai chauffé le moufle au blanc pour le couvrir complètement d'oxyde de magnésium sans action sur le verre.

En agissant ainsi, j'ai eu pour but d'empêcher l'adhérence du verre avec le moufle, adhérence qui, lors du refroidissement, entraîne facilement la fêlure du verre.

Les échantillons d'argent que j'avais à soumettre, dans le vide, au rouge, étant pour la moitié une partie du métal qui a servi à mes déterminations de poids atomiques, et que, partant, j'avais tout intérêt à conserver intacte pour l'employer, après en avoir retiré les gaz reclus, à de nouvelles déterminations, j'ai dû m'assurer d'abord de la résistance du verre à l'action combinée de la chaleur et de la pression atmosphérique. J'ai reconnu, sans doute possible, qu'un tube de verre de *trente millimètres de diamètre extérieur* et de 26 millimètres de diamètre intérieur, et de la composition indiquée ci-dessus, n'éprouve aucune déformation lorsqu'il est chauffé pendant *six heures* au *rouge sombre*, étant rempli d'air à la pression ambiante, tandis qu'il se déforme lentement lorsque, étant complètement vidé d'air, la température dépasse sensiblement le rouge sombre.

Il résulte des expériences faites par mon illustre maître Dumas, confirmées par mes propres observations, ainsi que je l'établirai plus loin, qu'une

température comprise entre 400 et 600°, c'est-à-dire entre le point d'ébullition du soufre et le rouge sombre, est largement suffisante pour éliminer, dans le vide, les gaz contenus dans l'argent.

En observant attentivement la position de la colonne mercurielle d'un tube barométrique en communication avec l'appareil dans lequel le vide était fait, j'ai constaté que, *dans le vide,* l'argent chauffé, à la température de l'ébullition du soufre, abandonne *graduellement,* dans l'espace de cinq à six heures, la totalité des gaz qu'il renferme, et que, entre le rouge naissant et le rouge sombre, il dégage dans l'espace de *quinze à vingt minutes* les neuf dixièmes au moins des gaz qu'il contient ; le dixième restant n'est éliminé qu'avec une extrême lenteur : quatre à cinq heures sont nécessaires pour priver ce métal complètement de ses gaz.

Au rouge sombre, le dégagement des gaz est constamment accompagné de volatilisation du métal dont la surface perd en même temps son brillant pour devenir blanche et mate; tandis qu'à la température de l'ébullition du soufre, le métal conserve son brillant, et la perte de poids subie par l'argent est renfermée absolument dans la limite du poids du gaz dégagé. En d'autres termes, *dans le vide, vers 450° l'argent est fixe, tandis qu'il se volatilise sensiblement au rouge sombre.*

C'est dans ces deux conditions de température et de temps que j'ai opéré en me servant de tubes de verre dur et de tubes de porcelaine.

J'ai pris des dispositions identiques pour faire le vide dans les tubes de verre et dans les tubes de porcelaine, pour extraire ensuite les gaz abandonnés par l'argent chauffé, et pour constater le volume et la nature de ceux-ci.

Avant de décrire ces dispositions, je vais exposer d'abord les recherches que j'ai exécutées sur les tubes de porcelaine fournis par le commerce et confectionnés d'après les procédés ordinaires et ceux que j'ai été obligé d'y substituer pour me mettre à l'abri des défauts présentés par les premiers.

Des tubes de porcelaine. — Les tubes et cornues de porcelaine de fabrication

ordinaire sont formés d'une pâte qui n'a pas été soumise à une température suffisamment élevée pour opérer la *vitrification* des silicates qui entrent dans sa composition. De plus, les tubes et les cornues du commerce ne sont émaillés qu'intérieurement. Il résulte de cet état de choses que ces objets manquent de l'*imperméabilité* caractéristique de tout silicate qui a subi la fusion et qui ensuite n'a pas été dévitrifié.

Je me suis assuré de ce défaut d'imperméabilité par les recherches suivantes : après avoir adapté aux deux bouts d'un tube de porcelaine de fabrication ordinaire, vernie seulement intérieurement, des douilles métalliques, munies de robinets et parfaitement mastiquées pour tenir le vide, ainsi que je l'ai exposé page 88, j'ai disposé le tube dans le *moufle tubulaire aplati* décrit page 60, dont la longueur était de 20 centimètres. Le tube ayant 60 centimètres de longueur, chacun de ces bouts sortait donc de 20 centimètres du moufle. Pour maintenir à la température ordinaire les douilles et la moitié des bouts des tubes, j'ai entouré celles-ci d'une *spire creuse* très flexible, de plomb, par lesquelles j'ai fait passer un courant d'eau froide pendant que la partie du tube engagée dans le moufle tubulaire était portée à une température élevée.

J'ai engagé et mastiqué ensuite le bout du robinet d'une des douilles dans un tube de fer de 10 centimètres de longueur, dans lequel était mastiqué déjà un tube très flexible de plomb de 6 millimètres de diamètre extérieur et de 1 millimètre de diamètre intérieur, communiquant avec une excellente machine pneumatique, en état de faire le vide à $0^{mm}5$ près.

Après avoir aspiré une quantité suffisante d'air sec au travers du tube en porcelaine, j'ai fait pénétrer et j'ai mastiqué le bout de la douille opposée dans la branche horizontale d'un tube de verre de même diamètre intérieur, soudé à un tube vertical de 90 centimètres de longueur, plongeant dans un bain de mercure, dans lequel était fixé à demeure un baromètre dont le tube avait le même diamètre que le premier.

Ces dispositions étant prises, on a fait le vide dans le tube de porcelaine

aussi exactement que possible, et en tournant la clef du robinet on a intercepté la communication entre le tube de porcelaine et la machine pneumatique.

La différence entre les deux niveaux de mercure, déterminée au cathétomètre, a été $0^{mm}75$. Cette différence a continué à exister en abandonnant l'appareil à lui-même pendant deux jours; preuve qu'à la température ordinaire le système tenait parfaitement le vide.

Après cette constatation, j'ai procédé à l'essai de l'imperméabilité du tube de porcelaine chauffé à des températures croissantes, depuis le rouge naissant jusqu'au point de fusion de l'argent, en ayant soin de faire circuler, pendant l'échauffement, un courant rapide d'eau froide au travers des spires creuses de plomb entourant les douilles et la moitié des bouts du tube, afin de les maintenir à basse température.

Après avoir porté lentement, au *rouge sombre,* l'espace compris entre le moufle tubulaire et le tube de porcelaine, j'ai maintenu ce degré de chaleur de *sept* heures du matin jusqu'à *midi.* Pendant ces cinq premières heures, la différence initiale, mesurée au cathétomètre, est restée constante entre le niveau du mercure soulevé dans le tube barométrique en communication avec le tube de porcelaine et le baromètre; au rouge sombre, il n'y a donc aucun passage de l'air extérieur vers l'intérieur du tube.

J'ai élevé ensuite au *rouge vif* l'espace compris entre le moufle tubulaire et le tube de porcelaine, et j'ai entretenu ce degré de chaleur jusque quatre heures de l'après-dîner. Pendant ces quatre heures, la différence initiale des deux niveaux de mercure est encore restée constante. Au rouge vif, le tube de porcelaine vide d'air ne livre donc pas passage à l'air. J'ai porté au *rouge clair* l'espace compris entre le moufle tubulaire et le tube de porcelaine, et ayant maintenu ce degré de chaleur jusqu'à *neuf heures du soir,* c'est-à-dire pendant cinq heures, la différence entre les deux niveaux de mercure était de $7^{mm}2$. Du gaz avait donc passé de l'extérieur à l'intérieur du tube. Néanmoins, il m'a été impossible de constater la moindre déformation du tube de porcelaine.

Voulant m'assurer du mode d'infiltration du gaz, j'ai abaissé la température de l'espace compris entre le moufle tubulaire et le tube entre le rouge sombre et le rouge vif, et M. Rommelaere et son assistant ont entretenu toute la nuit cet espace à ce degré de chaleur. J'ai agi ainsi, afin d'empêcher la casse du tube par le refroidissement.

Le lendemain à 8 heures du matin, j'ai élevé de nouveau au *rouge clair* la température de l'espace compris entre le moufle tubulaire et le tube de porcelaine. Après une attente de *vingt minutes*, j'ai déterminé au cathétomètre la différence des niveaux du mercure, et j'ai constaté qu'elle était égale à $7^{mm}8$. Ce résultat prouve que la tension observée la veille provient du défaut d'imperméabilité de la substance du tube chauffée au rouge clair, et ne peut pas être attribué à un accident qui serait arrivé au mastic employé pour fixer les douilles sur le tube de porcelaine et sur le tube barométrique. En effet, s'il y avait eu accident, la tension interne aurait dû s'accroître pendant les neuf heures de la nuit que le tube est resté chauffé entre le rouge sombre et le rouge vif.

J'ai porté enfin le moufle tubulaire à la température la plus élevée qu'on peut réaliser au fourneau de Wiesnegg alimenté au gaz de l'éclairage. A 9 heures du matin, ce degré de chaleur a été atteint. J'ai substitué alors à la pompe pneumatique, une pompe à mercure du plus grand modèle, et tout en maintenant la température du moufle constante, j'ai fait agir la pompe de manière à extraire et à recueillir le gaz contenu dans le tube de porcelaine. Ce résultat obtenu, j'ai intercepté de nouveau la communication entre la pompe et le tube en porcelaine.

La colonne mercurielle qui, sous l'action de la pompe, s'était élevée, à *1 millimètre* près, au même niveau que le baromètre, a baissé de $4^{mm}5$ en *trois heures* de temps. J'ai laissé agir la chaleur depuis 9 heures du matin jusque 4 heures de l'après-dîner. Au bout de ce temps, la partie du tube chauffée s'était déformée sous la pression atmosphérique. Ayant abaissé la température jusqu'au rouge vif, on a fait fonctionner la pompe de manière à

extraire aussi parfaitement que possible tout le gaz contenu dans le tube de porcelaine. Le volume du gaz ainsi récolté mesurait $31^{cm3}5$. Il était *saturé d'humidité* et se composait d'azote, d'oxygène et d'anhydride carbonique.

Ainsi point de doute : à partir de la température *rouge clair*, le tube de porcelaine de fabrication ordinaire, vide d'air, laisse passer lentement et indéfiniment les gaz de l'enceinte au sein de laquelle il est chauffé, en se déformant. Henri Sainte-Claire Deville, en se servant de tubes de même fabrication, a observé les mêmes faits. En effet, ayant essayé d'extraire du platine iridié les gaz dont lui et moi avions reconnu la présence dans cet alliage, il a constaté qu'au *rouge vif* le tube laisse passer lentement et indéfiniment les produits de la combustion [1]. J'ai la conviction intime, pour ne pas dire la certitude, que plusieurs observateurs, en opérant à haute température, ont pris pour des gaz occlus ou reclus les produits de la combustion soit du charbon, soit du gaz de l'éclairage, filtrés lentement au travers des tubes, ballons et cornues de porcelaine vernie intérieurement, extraits et récoltés par la pompe de Sprengel.

Ainsi que je l'ai dit ailleurs, j'ai assisté à l'exécution d'une partie du travail de mon illustre maître Dumas, et j'ai prévu et prédit alors le passage par filtration lente des gaz au travers de la porcelaine *ordinaire* surchauffée; mais je ne veux pas m'étendre davantage sur ce sujet, et le motif de mon silence se conçoit aisément.

De la confection de tubes de porcelaine imperméables aux gaz à haute température. — Désirant me procurer des tubes de porcelaine imperméables aux gaz à très haute température, j'ai pris le parti de rechercher par moi-même les proportions dans lesquelles doivent être mêlées les matières premières employées dans la fabrication de la porcelaine *dure,* pour que les tubes vernis extérieurement et intérieurement, et cuits à la température du four

[1] Voir les *Types en platine, en iridium et en platine iridié à différents titres*, par MM. Broch, Sainte-Claire Deville et Stas, rapporteur. (*Procès-verbaux du Comité international des poids et mesures*, séances de 1878, p. 76. Paris, 1879.)

à porcelaine, éprouvent une vitrification suffisante pour amener l'imperméabilité, étant chauffés vides d'air, au point de fusion de l'argent.

A cet effet, je me suis procuré les matières premières employées en Belgique pour la fabrication de la porcelaine dure.

Ces matières sont :

1° La pâte dite allemande (kaolin), dont se servent les fabricants de porcelaine de Berlin ;

2° La pâte dite française ;

3° L'émail ou feldspath, étonné, pulvérisé et lévigé.

J'ai prié M. Klement, docteur en sciences et aide-naturaliste au Musée royal d'histoire naturelle, à Bruxelles, d'analyser ces différentes matières séchées préalablement à 105°. Il a obtenu les résultats suivants :

	Pâte allemande.	Pâte française.	Émail.
SiO^2	49.65	74.38	74.35
Al^2O^3	36.37	16.59	15.71
Fe^2O^3	1.18	0.31	Traces.
CaO	0.78	2.53	2.46
MgO	0.27	Traces.	Traces.
K^2O	0.71	1.56	2.82
Na^2O	0.28	0.42	4.46
NO^2	0.00	1.37	0.00
H^2O	12.04	4.47	0.97
	101.28	101.53	100.77

En transformant, par le calcul, en oxyde de potassium l'oxyde de sodium contenu respectivement dans la pâte allemande, dans la pâte française et dans l'émail, et faisant ensuite de part et d'autre la somme de l'alcali total, on constate que l'émail renferme une quantité d'oxyde alcalin *octuple* de celle de la pâte allemande, et un peu plus que *quadruple* de la pâte française. En revanche, cette dernière pâte contient près de trois fois et demi plus d'oxyde de calcium que la pâte allemande.

Je n'ai pu découvrir aucune donnée analytique sur la quantité d'oxyde

alcalin et alcalino-terreux nécessaire pour amener, à la température du four à porcelaine, la vitrification du silicate d'alumine contenu dans le kaolin; j'ai donc fait effectuer des essais de composition de pâte qui, tout en étant assez réfractaire pour supporter sans grande déformation la température de la fusion du fer, éprouve une vitrification suffisante pour devenir imperméable aux gaz. Dans ce but, après avoir séché préalablement vers 100° les matières premières, on a fait des mélanges formés respectivement de

	1	2.	3.	4.	5.	6.
Pâte allemande. . .	50	55	60	40	40	40
Pâte française . . .	0	0	0	20	15	10
Émail.	50	45	40	40	45	50
	100	100	100	100	100	100

A l'aide de ces mélanges, on a confectionné, par la voie du *coulage,* des objets qu'on a cuits *au grand feu,* sans être couverts d'émail.

De ces six essais, deux seulement ont fourni des résultats complètement satisfaisants. Ce sont les n°s 1 et 4, et encore l'objet confectionné avec le mélange n° 1, dont la pâte était la plus *fondue,* avait subi une légère déformation.

Les porcelaines n°s 1 et 4 étaient blanches, parfaitement translucides sous une épaisseur de 3 millimètres. La lumière transmise était jaunâtre. Leur cassure offrait un aspect *brillant, vitreux;* on y remarquait, à la loupe, de petits grains de quartz enveloppés par la substance vitreuse fondue. En effet, les pâtes et l'émail contenaient de petits cassons de quartz. Ces porcelaines à pâte fondue ont présenté l'inconvénient d'être très cassantes au choc et à la traction, et de résister aux variations brusques de température *aussi mal que le verre épais.* Néanmoins, eu égard à leur imperméabilité, on a confectionné par *la voie du coulage,* avec le mélange n° 1, c'est-à-dire formé de parties égales de kaolin et de feldspath, des tubes fortement vernis au feldspath *intérieurement* et *extérieurement,* ouverts par les deux bouts, de 60 centimètres de longueur sur 6 centimètres de diamètre exté-

rieur; et avec le mélange n° 4, formé de 40 de kaolin, 40 de feldspath et de 20 de pâte française, des tubes vernis au feldspath *intérieurement* et *extérieurement,* ouverts par un bout et fermés par le bout opposé, de 50 centimètres de longueur sur 6 centimètres de diamètre extérieur.

Quoique la confection et la cuisson des tubes eussent été faites avec les plus grands soins, cependant sur douze tubes ouverts par les deux bouts il n'y en a eu que quatre qui ne furent que légèrement aplatis et courbés, et les tubes, au nombre de six, fermés par un bout furent tous très légèrement aplatis, mais à peine courbés.

Quoi qu'il en soit de ces défauts de forme, les tubes ouverts par les *deux bouts* ont servi, ainsi que je l'ai dit plus haut, à chauffer l'argent dans l'hydrogène et ensuite à déterminer le contenu de l'argent en gaz. Les tubes fermés par un bout ont été destinés à me procurer de l'argent chauffé dans le vide pour priver ce métal des gaz reclus ou occlus.

Des dispositions prises pour faire le vide dans les tubes de verre ou de porcelaine, pour extraire, recueillir et déterminer le volume et la nature des gaz contenus dans l'argent sous un état donné. — En me servant des tubes de porcelaine ouverts aux deux bouts, dont je viens de faire connaître la confection, j'ai armé chacun de ces bouts d'une douille métallique soigneusement mastiquée, munie d'un disque vissé, garni d'un robinet de laiton à clef de bronze, ainsi que je l'ai exposé ci-dessus au sujet de l'essai fait sur le degré d'imperméabilité des tubes de porcelaine de fabrication ordinaire. J'ai entouré les douilles et la moitié des bouts libres du tube de porcelaine d'une spire creuse et serrée de plomb, par laquelle passait un courant d'eau froide pendant que la partie du tube engagée dans le moufle tubulaire était à température élevée.

Par l'ouverture laissée en dévissant le disque appliqué sur l'une des douilles, j'ai introduit dans le tube de porcelaine la nacelle contenant l'argent à soumettre à l'action combinée de la chaleur et du vide, et j'ai fermé ensuite l'ouverture en y vissant le disque.

J'ai mis le robinet soudé au disque de la douille, mastiquée sur le bout opposé du tube, en communication avec le système destiné à faire le vide, à extraire et récolter ensuite les gaz devenus libres. Il me reste à exposer les dispositions que j'ai prises à ce sujet, dispositions qui ont été les mêmes en me servant d'un tube en verre réfractaire, n'ayant qu'une seule ouverture. J'ai glissé d'un côté la branche libre du robinet soudé au disque vissé sur la douille dans un tube de verre, long de 10 centimètres et d'un diamètre à peu près égal à celui de cette branche; j'ai introduit d'un autre côté, dans le bout opposé du même tube, la branche libre d'un des deux robinets soudés à un appareil destiné à l'analyse spectrale des gaz, dit tube de Geissler, placé *verticalement*.

Après avoir soigneusement mastiqué les deux branches dans le petit tube, j'ai fait pénétrer très avant, et parfaitement mastiquée, la branche libre du second robinet de l'appareil de Geissler dans un tube de verre du même diamètre environ que la branche du robinet, long de 20 centimètres et au centre duquel était soufflée une boule solide de 2 centimètres de diamètre, dans les parois de laquelle étaient soudés solidement deux fils de platine dans la direction du centre, *en laissant entre les deux bouts un espace de 2 à 3 millimètres*. Ces deux fils de platine, soudés dans le verre, étaient maintenus extérieurement à l'aide de bourrelets épais de gomme-laque, fondue dans le vide; ils étaient destinés à livrer passage à un courant devant produire une étincelle électrique ou une décharge.

En prenant cette disposition, j'avais pour but de contrôler, par l'analyse spectrale de l'étincelle ou de la décharge, les résultats fournis par le tube de Geissler. Les deux branches du tube à boule contenaient, sur une longueur de 6 centimètres, du sélénium fondu et concassé, maintenu à l'aide de tampons de soie de verre et de ressorts à boudins en fil de platine préalablement rougis. *Le sélénium était destiné à fixer la vapeur mercurielle qui se répand à la température ordinaire dans le vide.*

Dans l'autre bout du tube à boule pénétrait et était solidement mastiqué

un long tube de plomb très flexible, en communication, à l'aide d'une fourche à quatre branches munies, chacune, d'un robinet de verre : 1° avec une excellente pompe pneumatique; 2° avec une pompe à mercure; 3° avec une pompe de Sprengel. *Ces deux dernières pompes étaient du plus grand modèle;* 4° avec un appareil donnant de l'hydrogène pur et sec.

J'ai employé une pompe pneumatique pour faire le vide, aussi avant que possible, dans le système, à cause des accidents parfaitement connus auxquels on est exposé par l'emploi d'une pompe à mercure. La pompe à mercure ne m'a servi qu'à achever l'épuisement de l'air autant que le permet une pompe de cette nature, et à extraire et à récolter le gaz dégagé par l'argent. Pendant le fonctionnement de celle-ci, pour me mettre à l'abri des accidents dont j'ai été témoin, je me suis chargé du soin d'opérer successivement l'ouverture et ensuite la fermeture du robinet qui met la pompe en communication avec le système d'appareil dans lequel il s'agit de faire le vide. Je dois avouer que, quelle que soit la perfection de tous les robinets de la pompe, arrivé à une certaine tension, le mercure, en abandonnant l'espace qu'il a occupé, m'a semblé laisser dans celui-ci une quantité de gaz égale en tension à celle que peut contenir le système dans lequel le vide doit être fait. De sorte qu'à un moment donné, il y a équilibre entre les tensions des deux espaces. La tension mesurée au cathétomètre sur le baromètre adapté sur la pompe de Sprengel mise en communication avec tout le système, a été égale à $0^{mm}75$ à 18°. Cependant j'avais séché, avec les plus grands soins, non seulement le système dans lequel le vide devait être effectué, mais toutes les parties des pompes à mercure et de Sprengel, ainsi que le mercure qui devait circuler dans les pompes.

Eu égard à la capacité relativement considérable du tube de porcelaine (1,400 centimètres cubes) dans lequel l'argent devait être chauffé, la pompe de Sprengel, fonctionnant après la pompe à mercure, n'a produit qu'un résultat absolument insignifiant. En effet, dans un essai fait à blanc, pour m'assurer que le système établi comme il est décrit ci-dessus tenait indéfi-

niment le vide, j'ai pu constater qu'après un fonctionnement continu de *septante-deux heures,* il existait encore une différence très appréciable de hauteur entre la colonne de mercure soulevée et le baromètre. Aussi n'ai-je utilisé la pompe de Sprengel que pour effectuer le renouvellement du gaz contenu dans le tube électrique de Geissler et dans le tube à boule munie de fils de platine, lorsque je voulais déterminer, à l'aide de l'analyse prismatique du courant, ou de l'étincelle, ou de la décharge, la nature du gaz dégagé de l'argent, sous l'influence combinée du vide et d'une chaleur convenable. Lors de l'analyse prismatique du courant, ou de l'étincelle, ou de la décharge, je me suis efforcé de régler l'intensité du courant de manière à obtenir *non des spectres à bandes,* mais des *spectres à traits déliés, brillants, qui seuls sont susceptibles d'une observation exacte.*

Pour l'exécution des opérations, j'ai procédé ainsi qu'il suit : après avoir introduit dans le tube de porcelaine, placé dans le moufle tubulaire, la nacelle contenant l'argent pesé, j'ai vissé immédiatement sur la douille le disque muni de son robinet ouvert, et j'ai aspiré lentement, à l'aide de la pompe à mercure, 10 litres environ d'air privé d'anhydride carbonique et séché à l'anhydride phosphorique, ou bien de l'hydrogène sec, suivant que l'argent avait été chauffé dans l'air ou traité à l'hydrogène ; puis j'ai fermé le robinet soudé au disque. A l'aide de la machine pneumatique, on a vidé d'air ou d'hydrogène tout le système, aussi avant qu'il a été possible. Ce résultat étant atteint, on a fermé la communication avec la pompe pneumatique.

Ainsi que je l'ai dit plus haut, pour éviter les accidents, je me suis chargé du soin d'ouvrir et de fermer les robinets de la pompe à mercure, qu'on a fait fonctionner ensuite aussi longtemps qu'elle a fourni la moindre trace de gaz. La communication de la pompe à mercure avec le restant de l'appareil étant fermée, j'ai intercepté également la communication du tube de porcelaine avec la pompe de Sprengel, en tournant le robinet soudé au disque vissé sur la douille. On a abandonné le tout pendant *douze*

heures à lui-même, pour s'assurer : 1° si le tube, muni de ses douilles et robinets, tient le vide; 2° si les ajutages des tubes électriques tiennent le vide.

Ayant acquis le lendemain la preuve que la tension interne était la même que celle de la veille, en prenant toutes les précautions possibles pour ne pas faire éclater le tube de porcelaine, dans une série de quatorze expériences, on a chauffé le moufle tubulaire ENTRE le *rouge naissant* et le *rouge sombre*. On a maintenu cette température de 8 heures du matin jusque 4 heures de l'après-dîner, en s'assurant de temps à autre que l'espace compris entre le moufle tubulaire et le tube de porcelaine fournît par l'analyse prismatique une *bande spectrale obscure*. Pendant ce temps, on a fait agir la pompe de Sprengel pour déplacer les gaz contenus dans les tubes électriques, en ayant soin de recueillir le peu de gaz ainsi entraîné. D'heure en heure, M. Rommelaere et moi nous avons fait l'analyse prismatique des gaz traversant le tube de Geissler et le tube à boule avec fils de platine.

L'argent ayant été maintenu ainsi dans le vide pendant huit heures, à une température comprise entre le rouge naissant et le rouge sombre, en se servant de la pompe à mercure, on a extrait et récolté ensuite le gaz contenu dans le système. On a eu soin de laisser agir la pompe aussi longtemps qu'elle a fourni la moindre trace de gaz. On a réuni ensuite les gaz recueillis par les pompes à mercure et de Sprengel, pour en mesurer le volume et en déterminer la nature par l'analyse chimique.

Le tube de porcelaine ainsi que tout le système étant vidés de gaz, on a diminué très lentement l'écoulement du gaz de l'éclairage par les brûleurs chauffant le moufle, et enfin on a éteint le gaz pour laisser se refroidir le fourneau et son contenu. Le lendemain, j'ai vérifié si la tension interne était la même que la veille, tant dans le tube de porcelaine que dans les tubes électriques en communication avec le manomètre de la pompe à mercure. Ayant constaté cette égalité, j'en ai conclu que le gaz recueilli provenait exclusivement de l'argent.

Les trois recherches que j'ai effectuées dans un tube de verre fermé par un bout, ont été exécutées identiquement de la même manière que celle que je viens d'exposer, sauf toutefois en ce qui concerne le remplissage du tube par de l'air ou par de l'hydrogène sec. J'ai procédé à ce remplissage en vidant le tube et tout le système, à plusieurs reprises, à l'aide de la machine pneumatique et en laissant entrer de l'air parfaitement privé d'anhydride carbonique et d'humidité, ainsi que je l'ai dit ci-dessus, ou de l'hydrogène. Dans le but de m'assurer que, dans l'espace de huit heures, l'argent exposé au vide, à une température comprise entre le rouge naissant et le rouge sombre, perd complètement les gaz qu'il renferme, j'ai institué deux expériences dans lesquelles j'ai soumis l'argent privé de gaz, dans les conditions que je viens d'indiquer, à une température croissant du rouge sombre jusqu'au degré de chaleur le plus élevé que le tube de porcelaine a pu supporter sans éprouver, sous la pression extérieure, *une déformation en état d'empêcher l'extraction* de la nacelle de porcelaine du tube qui la contenait, et la casse du tube par le refroidissement.

Ainsi, après avoir maintenu l'argent pendant huit heures dans le vide, entre le rouge naissant et le rouge sombre, et après avoir enlevé aussi parfaitement que possible, à l'aide de la pompe à mercure, tout le gaz abandonné par l'argent, j'ai porté le *lendemain,* au *rouge vif,* l'espace compris entre le moufle tubulaire et le tube de porcelaine, en faisant fonctionner en même temps la pompe de Sprengel. Lorsque le métal eut été exposé dans le vide pendant *quatre heures,* on a fait agir la pompe à mercure pour extraire rapidement et récolter le gaz que le métal avait fourni. Le résultat de ces tentatives a été absolument nul, c'est-à-dire que *ni la pompe de Sprengel ni la pompe à mercure n'ont donné un volume mesurable de gaz.*

Ayant porté la température du moufle au *rouge clair* d'abord et ensuite à la température la plus élevée à laquelle j'ai pu atteindre sans provoquer une trop grande déformation du tube, tout en faisant fonctionner la pompe de Sprengel, j'ai maintenu l'argent de *midi* jusqu'à *six heures* du soir dans

ce milieu. La pompe de Sprengel ni la pompe de mercure n'ont extrait un volume mesurable de gaz. Ces résultats confirment pleinement les observations faites par mon illustre maître Dumas, qui a constaté que les gaz contenus dans l'argent se dégagent à température relativement basse (400 à 600°), pourvu que le métal soit maintenu à cette température pendant six à huit heures.

Ainsi que je l'ai dit plus haut, ayant constaté avec certitude la volatilité de l'argent dans le vide pendant les quatorze expériences exécutées à une température comprise entre le rouge naissant et le rouge sombre, j'ai tenu à m'assurer si le métal argent peut être privé, dans le vide, des gaz qu'il renferme sans éprouver une perte de poids autre que celle due au gaz dégagé. Dans ce but, j'ai institué une dernière expérience, dans laquelle j'ai exposé le métal dans le vide à la température du point d'ébullition du soufre. A cet effet, j'ai introduit dans un tube de porcelaine, disposé dans le moufle tubulaire, un très large tube de verre réfractaire, bouché par un bout, de 60 centimètres de longueur, courbé vers son extrémité ouverte à 45°, et contenant 50 grammes de soufre. J'ai cherché, pour une *pression constante* de 25 millimètres d'eau, l'ouverture à donner à la clé du robinet à cadran d'écoulement du gaz de l'éclairage en combustion, au bout des quatre brûleurs sous le moufle tubulaire, pour porter et maintenir en une douce ébullition le soufre dans le tube de verre contenu dans le tube de porcelaine. Ayant fixé ce débit, tout en laissant ouverte la clé du robinet à cadran, j'ai arrêté l'écoulement du gaz en fermant le robinet en communication avec la canalisation, et j'ai abandonné le tout au refroidissement.

Après avoir retiré du tube de porcelaine le tube de verre contenant le soufre, j'y ai glissé, sur une feuille de platine, la nacelle de porcelaine avec l'argent destiné à être chauffé dans le vide, à la température de l'ébullition du soufre. J'ai vissé ensuite, sur la douille ouverte, le disque de fermeture muni de son robinet, et après avoir aspiré, à l'aide de la pompe

pneumatique, une quantité suffisante d'air pur et sec au travers du système, j'y ai fait le vide, comme dans les expériences précédentes. M'étant assuré que le système tenait parfaitement le vide, j'ai rétabli avec précaution l'écoulement du gaz que j'ai allumé pour porter le tube de porcelaine à la température de l'ébullition du soufre; j'ai maintenu cette température tant que la pompe à mercure a fourni trace mesurable de gaz. Ayant commencé le chauffage à 8 heures du matin, le dégagement *graduel* et *sensible* du gaz a cessé vers 1 heure de l'après-dîner; toutefois, j'ai maintenu la température constante jusque 4 heures du soir, en laissant fonctionner constamment la pompe de Sprengel. Après avoir récolté et mesuré le gaz dégagé, j'ai abandonné l'appareil au refroidissement.

Le lendemain, j'ai extrait la nacelle avec l'argent du tube de porcelaine et, après en avoir déterminé soigneusement le poids, je l'y ai replacé. Ayant fermé de nouveau l'appareil, j'y ai fait le vide et j'ai porté ensuite au *rouge sombre* l'espace compris entre le moufle tubulaire et le tube de porcelaine, et l'on a entretenu cette température pendant six heures.

En faisant fonctionner d'heure en heure la pompe à mercure, et d'une manière continue la pompe de Sprengel, il m'a été impossible de récolter ainsi un volume mesurable de gaz, preuve évidente qu'à la température de l'ébullition du soufre, l'argent abandonne dans le vide tout son contenu en gaz.

Après le refroidissement, j'ai procédé à l'extraction de la nacelle avec l'argent, et à sa pesée.

Avant de faire connaître toutes les données numériques auxquelles je suis arrivé, je dois dire un mot des observations que j'ai faites en soumettant à l'analyse prismatique le courant dans le tube de Geissler et dans le tube à boule contenant de l'air ou du gaz extrait de l'argent, l'un et l'autre à tension variable. Soit que j'aie opéré sur l'*air* ou sur le *gaz* extrait de l'argent, j'ai remarqué que les indications données par l'analyse prismatique du courant observé dans la partie rétrécie du tube de Geissler ou par

l'analyse prismatique de l'étincelle ou de la décharge entre les fils de platine soudés à la boule ont été constamment différentes.

En effectuant l'analyse prismatique de l'air raréfié dans le tube de Geissler, j'ai constaté, outre les raies atmosphériques, l'apparition des raies de l'hydrogène ainsi que des raies du carbone; l'analyse prismatique de l'étincelle, éclatant entre les fils de platine soudés dans les parois de la boule, m'a fait voir des raies atmosphériques et des raies du spectre du carbone. Les raies de l'hydrogène faisaient complètement défaut.

Ayant privé complètement d'humidité et d'anhydride carbonique l'air introduit dans le système, la présence de l'hydrogène et du carbone n'est explicable qu'en admettant que l'huile adhérente aux robinets se volatilise dans le vide. J'ai recherché si cette hypothèse est exacte. A cet effet, j'ai pris deux tubes de Geissler, l'un sans robinets et l'autre muni de deux robinets enduits d'huile, comme celui adapté au système d'appareil. Ayant introduit, dans les deux, de l'air purifié et séché de la même manière et ayant ramené, à l'aide d'une pompe de Sprengel, l'air à la même tension, M. Rommelaere et moi nous avons reconnu dans l'un des spectres des raies atmosphériques à bandes ou à traits déliés et brillants, et dans l'autre les mêmes raies auxquelles s'étaient ajoutées les raies de l'hydrogène et les raies-bandes du carbone. L'huile adhérente aux robinets de verre se répand donc à l'état de vapeur dans le vide, comme le fait se présente dans le vide pneumatique, ainsi que je l'ai constaté, et ainsi que l'a observé M. Debray pour certains mastics renfermant des substances volatilisables à basse température. Les indications que j'avais cru pouvoir déduire de l'analyse prismatique des gaz, au fur et à mesure de leur mise en liberté, perdent, de cette manière, singulièrement de leur valeur. J'en dirai autant de la composition des gaz extraits de l'argent dans des conditions analogues.

En me conformant, autant que possible, aux dispositions décrites ci dessus, j'ai obtenu les résultats suivants.

DES RÉSULTATS CONSTATÉS.

A. — *Expériences exécutées dans un tube de verre réfractaire.*

I. L'argent mis en expérience avait été traité, au rouge sombre, à l'hydroxyde de sodium, puis fondu au dard aérhydrique et maintenu en fusion jusqu'à disparition complète du spectre sodique. Après avoir été refroidi légèrement dans le dard rendu réducteur, il a été versé dans l'eau pour le grenailler.

a. Poids de la nacelle de porcelaine chauffée préalablement au *rouge vif* et refroidie à l'air sec	$40^{gr}.91750$
b. Poids de la nacelle et de l'argent en grenaille, chauffés dans un moufle, au rouge sombre	163.80450
c. Poids de la grenaille.	122.88700
d. Poids de la nacelle et de l'argent après avoir été maintenus dans le vide, pendant huit heures, entre le rouge naissant et le rouge sombre	163.79380
e. Poids de la grenaille.	122.87630
f. Volume à 0° et à $0^{m}760$ du gaz récolté	$3^{cm3}28$
Un kilogramme de grenaille contient	$26^{cm3}60$

de gaz formé :

a. D'après l'analyse prismatique dans le tube de Geissler, d'azote, d'oxygène, d'hydrogène et de carbone;

b. D'après l'analyse prismatique d'une forte étincelle dans la boule, d'oxygène, d'azote et de carbone;

c. D'après l'analyse chimique :

D'anhydride carbonique	2.4
D'oxygène	91.3
D'azote	6.1
	99.8

Les $3^{cm3}28$ pèsent $0^{gr}00436$, et *1 kilogramme* contient $0^{gr}03537$ de gaz.

Pendant l'extraction du gaz, il s'est volatilisé $0^{gr}006.34$ de métal, soit $0^{gr}051.60$ par kilogramme d'argent.

II. L'argent mis en expérience est une partie du même métal ayant servi à l'essai précédent, mais qui avait été maintenu pendant cinq heures au rouge sombre, dans un courant d'hydrogène sec et refroidi dans le courant. Après avoir introduit la nacelle avec le métal dans le tube de verre, on a fait le vide dans tout le système et l'on a remplacé le gaz extrait, à deux reprises, par de l'hydrogène pur et sec :

a. Poids de la nacelle de porcelaine.	$40^{gr}.91700$
b. Poids de la nacelle et de la grenaille d'argent préalablement chauffées au rouge sombre, dans un courant d'hydrogène sec	177.49100
c. Poids de l'argent	136.57400
d. Poids de la nacelle et de l'argent chauffés pendant huit heures dans le vide, entre le rouge naissant et le rouge sombre.	177.48500
e. Poids de l'argent	136.56800
f. Volume à 0° et à $0^{m}760$ du gaz récolté	$0^{cm3}70$
Un kilogramme d'argent fournit	$5^{cm3}10$

de gaz; il contient donc $0^{gr}00045$ d'hydrogène.

Pendant l'extraction du gaz, il s'est volatilisé $0^{gr}00600$ de métal, soit $0^{gr}044$ par kilogramme d'argent.

III. L'argent employé provenait de la réduction du chlorure d'argent pur par l'hydroxyde de potassium et le sucre de lait. Il était à l'état de barreaux découpés dans une latte du poids de 2,875 grammes. Les barreaux avaient été soumis successivement à l'action de l'*hydrogène* et de l'*air,* à la température rouge sombre.

	gr
a. Poids de la nacelle de porcelaine.	40.91700
b. Poids de la nacelle et des trois barreaux d'argent. . .	196.38250
c. Poids de l'argent	155.46550
d. Poids de la nacelle et de l'argent chauffés pendant huit heures dans le vide, entre le rouge naissant et le rouge sombre.	196.37500
e. Poids de l'argent	155.45800
f. Volume à 0° et à $0^{m}760$ du gaz récolté	$1^{cm3}20$
Un kilogramme de métal fournit donc.	$7^{cm3}70$

de gaz qui, à l'analyse prismatique dans le tube de Geissler, a donné le spectre de l'oxygène, de l'azote, de l'hydrogène et du carbone, et, dans le tube à boule, le spectre de l'oxygène, de l'azote et du carbone.

Un kilogramme contient $0^{gr}01040$ de gaz.

Pendant l'extraction du gaz, il s'est volatilisé $0^{gr}00630$ de métal, soit $0^{gr}040$ par kilogramme d'argent.

Ayant constaté que dans les trois expériences décrites ci-dessus, l'argent soumis au vide a perdu de sa masse une quantité dépassant le poids du gaz récolté, j'ai recherché la cause de cette différence. Ayant soupçonné la volatilisation du métal dans le vide à la température rouge sombre, j'ai maintenu pendant une demi-heure, dans l'acide azotique dilué et bouillant, la feuille de platine garnissant complètement le tube de verre réfractaire dans lequel j'avais introduit la nacelle avec l'argent. Si mon hypothèse était exacte, l'argent réduit en vapeur a dû se déposer sur les parties froides de la feuille ou s'allier superficiellement au platine. L'évaporation de l'acide m'a permis, en effet, de reconnaître dans le résidu la présence de l'argent. Craignant l'existence de l'argent dans la feuille de platine employée, j'ai eu soin de contrôler ma recherche en faisant fondre, sur le revers de la feuille de platine, un mélange de bisulfate de potassium et de bisulfate anhydre de sodium, qui, au rouge sombre, dissout avec une facilité extrême l'argent allié au platine. J'ai constaté ainsi, tant par l'acide

bromhydrique décime que par l'acide sulfhydrique, l'absence complète de l'argent dans le platine employé.

Il est donc hors de doute que de l'argent s'est réduit en vapeur pendant l'extraction des gaz, la température ayant dépassé le degré auquel ce métal est fixe dans le vide.

B. — *Expériences exécutées dans un tube de porcelaine vernie intérieurement et extérieurement, et imperméable aux gaz.*

IV. — L'argent mis en expérience était en *grains*. Il avait été obtenu par la réaction d'une solution d'hydroxyde de sodium en ébullition dans un vase d'argent sur une solution d'azotate d'argent pur saturée de saccharose. L'argent fondu a été versé d'une hauteur convenable dans de l'eau, pour le transformer en *grains*. (Voir au 3° de la notice n° XII.)

a. Poids de la nacelle de porcelaine	40.91700^{gr}
b. Poids de la nacelle et de l'argent en *grains* préalablement chauffés au rouge sombre, dans un moufle, et refroidis à l'air sec	183.56200
c. Poids de l'argent	142.64500
d. Poids de la nacelle et des grains, après avoir été chauffés dans le tube de porcelaine, pendant huit heures, entre le rouge naissant et le rouge sombre dans le vide	183.55400
e. Poids des grains	142,63700
f. Volume à 0° et à $0^{m}760$ du gaz récolté	$2^{cm3}80$
Un kilogramme fournit	$19^{cm3}80$

de gaz formé :

a. D'après l'analyse prismatique du courant électrique dans le tube de Geissler, d'oxygène, d'azote, d'hydrogène et de carbone;

b. D'après l'analyse prismatique d'une forte étincelle, d'oxygène, d'azote et de carbone;

c. D'après l'analyse chimique :

D'anhydride carbonique	1.5
D'oxygène	95.4
D'azote	3.9
	100.8

D'après cette composition, les $2^{cm3}80$ pèsent $0^{gr}0039$. Un kilogramme contient $0^{gr}0277$ de gaz. Pendant l'extraction des gaz, il s'est volatilisé $0^{gr}0041$ de métal, soit $0^{gr}0289$ par kilogramme d'argent.

V. L'argent était sous forme de *petits blocs*. C'était une partie du *métal* qui a servi aux synthèses du *bromure*, de l'*iodure* et de l'*azotate* d'argent, et aux déterminations du rapport proportionnel entre l'argent, les *chlorures et bromures* de potassium et de sodium, consignées respectivement dans mes *Nouvelles recherches sur les lois des proportions chimiques* et dans mes mémoires *Sur la détermination du rapport proportionnel entre l'argent, les chlorures et les bromures.*

L'argent avait été successivement chauffé dans le dard aérhydrique et dans l'air.

a. Poids de la nacelle de porcelaine.	$40^{gr}.91700$
b. Poids de la nacelle et de l'argent en *petits blocs* préalablement chauffés au rouge sombre, dans un moufle. . . .	246.84150
c. Poids de l'argent	205.92450
d. Poids de la nacelle et de l'argent chauffés dans le vide, pendant huit heures, entre le rouge naissant et le rouge sombre.	246.83480
e. Poids de l'argent	205.91780
f. Volume à 0° et à $0^{m}760$ du gaz récolté	$3^{cm3}40$
Un kilogramme d'argent fournit	$16^{cm3}50$

de gaz formé :

a. D'après l'analyse prismatique du courant dans le tube de Geissler, d'oxygène, d'azote, d'hydrogène et de carbone;

b. D'après l'analyse chimique :

D'anhydride carbonique	1.4
D'oxygène	95.7
D'azote	4.0
	101.1

D'après cette composition, les $3^{cm3}40$ pèsent $0^{gr}0047$, et 1 kilogramme d'argent contient $0^{gr}0231$ de gaz.

Pendant l'extraction du gaz, il s'est volatilisé $0^{gr}002$ de métal, soit $0^{gr}0145$ par kilogramme d'argent.

VI. L'argent était sous la forme de *culots;* ceux-ci provenaient de la refonte, au dard aérhydrique, dans une coupelle de phosphate basique de calcium pur, de barreaux détachés de la même latte que les petits blocs ayant servi à l'essai précédent. On avait laissé l'argent fondu se refroidir lentement dans le dard aérhydrique rendu réducteur.

	gr
a. Poids de la nacelle de porcelaine.	40.91700
b. Poids de la nacelle et des culots d'argent préalablement rougis dans un moufle et refroidis à l'air sec	307.44300
c. Poids des culots	266.52600
d. Poids de la nacelle et des culots d'argent soumis dans le vide, pendant *neuf* heures, à une température comprise entre le rouge naissant et le rouge sombre	307.42400
e. Poids de l'argent	266.50700
f. Volume à 0° et à $0^{m}760$ du gaz récolté.	$5^{cm3}10$
Un kilogramme fournit	$19^{cm3}10$

de gaz composé :

a. D'après l'analyse prismatique, faite sur le courant dans le tube de Geissler, d'oxygène, d'azote, d'hydrogène et de carbone;

b. D'après l'analyse chimique :

D'anhydride carbonique	1.4
D'oxygène	95.7
D'azote	4.0
	101.1

D'après cette composition, les $5^{cm3}1$ pèsent $0^{gr}00730$, et 1 kilogramme contient $27^{mgr}30$ de gaz.

Pendant l'extraction des gaz, il s'est volatilisé $0^{gr}01170$ de métal, soit 44 milligrammes par kilogramme d'argent.

VII. L'argent était sous la forme de *culots ;* ces culots avaient été chauffés successivement dans l'hydrogène, dans l'air, et une dernière fois dans l'hydrogène, et refroidis dans un courant de ce gaz sec. C'étaient les trois culots qui avaient servi à l'expérience n° VIII de la notice n° X ; ils avaient été soumis une seconde fois à l'hydrogène pour enlever l'oxygène qui avait pénétré le métal, lorsqu'il a été porté au rouge sombre dans le moufle garni de platine.

	gr
a. Poids de la nacelle de porcelaine	40.91700
b. Poids de la nacelle et des trois culots chauffés au rouge naissant, dans l'hydrogène, et refroidis dans le courant de ce gaz	160.23100
c. Poids des culots	121.31400
d. Poids de la nacelle et des trois culots soumis dans le vide, pendant *huit* heures, entre le rouge naissant et le rouge sombre	162.22700
e. Poids des culots	121.31000
f. Volume à 0° et à $0^{m}760$ du gaz récolté	$0^{cm3}65$
Un kilogramme d'argent fournit	$5^{cm3}40$

de gaz formé, d'après l'analyse prismatique exécutée sur le courant dans le tube Geissler, d'hydrogène et de carbone.

Un kilogramme d'argent renferme $0^{mgr}450$ d'hydrogène.

Pendant l'extraction du gaz, il s'est volatilisé $0^{gr}00400$ de métal, soit 33 milligrammes par kilogramme d'argent.

VIII. L'argent était sous la forme de lingot. Le métal avait été fondu dans un courant d'hydrogène et refroidi dans le courant. (Voir, pour le traitement auquel j'ai soumis ce lingot, au 2° de la notice n° XI.)

	gr
a. Poids de la nacelle de porcelaine.	42.83500
b. Poids de la nacelle et du lingot	294.23700
c. Poids du lingot	251.40200
d. Poids de la nacelle et du lingot d'argent maintenus dans le vide, pendant *huit* heures, entre le rouge naissant et le rouge sombre.	294.22300
e. Poids du lingot	251.38800
f. Volume à 0° et à $0^{m}760$ du gaz récolté	$0^{cm3}75$

Un kilogramme d'argent fournit $3^{cm3}00$ de gaz composé, d'après l'analyse prismatique du courant dans le tube de Geissler, d'hydrogène et de carbone.

Un kilogramme d'argent contient $0^{mgr}26$ de gaz.

Pendant l'extraction du gaz, il s'est volatilisé $0^{gr}014$ de métal, soit 55 milligrammes par kilogramme d'argent.

IX. L'argent était en *lames* de demi à deux tiers de millimètre d'épaisseur. Les lames avaient servi à l'expérience n° III de la notice n° X, c'est-à-dire qu'elles avaient été chauffées successivement au *rouge sombre* dans une atmosphère renouvelée d'hydrogène, puis dans l'air d'un moufle garni de platine.

	gr
a. Poids de la nacelle de porcelaine.	42.83400
b. Poids de la nacelle et des lames d'argent chauffées au rouge sombre et refroidis à l'air sec	130.45770

	gr
c. Poids des lames	87.62370
d. Poids de la nacelle et des lames chauffées dans le vide, pendant *huit* heures, entre le rouge naissant et le rouge sombre.	130.45350
e. Poids des lames	87.61900
f. Volume à 0° et à $0^{m}760$ du gaz récolté	$0^{cm3}68$
Un kilogramme de lames fournit.	$7^{cm3}80$

de gaz formé, d'après l'analyse prismatique effectuée sur le courant dans le tube de Geissler, d'oxygène, d'azote, d'hydrogène et de carbone.

Un kilogramme d'argent contient $10^{mgr}90$ de gaz.

Pendant l'extraction du gaz, il s'est volatilisé $0^{gr}00470$ de métal, soit 54 milligrammes par kilogramme d'argent.

X. L'argent était sous la forme de *barreaux* qui avaient servi à l'expérience n° VI de la notice X; les barreaux avaient donc subi, au rouge sombre, successivement, l'action de l'hydrogène et de l'air. Le métal était une partie de celui employé aux synthèses du bromure, de l'iodure et de l'azotate d'argent.

	gr
a. Poids de la nacelle de porcelaine	42.83400
b. Poids de la nacelle et des trois barreaux d'argent chauffés au rouge naissant et refroidis à l'air sec	149.43200
c. Poids des barreaux	106.59800
d. Poids de la nacelle et des barreaux chauffés dans le vide, pendant *huit* heures, entre le rouge naissant et le rouge sombre.	149.42600
e. Poids des barreaux	106.59200
f. Volume à 0° et à $0^{m}760$ du gaz récolté	$0^{cm3}95$
Un kilogramme d'argent fournit	$8^{cm3}91$

de gaz formé, d'après l'analyse prismatique du courant dans le tube de Geissler, d'oxygène, d'azote, d'hydrogène et de carbone.

Un kilogramme d'argent contient $12^{mgr}02$ de gaz.

Pendant l'extraction du gaz, il s'est volatilisé $0^{gr}006$ de métal, soit 56 milligrammes par kilogramme d'argent.

XI. L'argent employé était en *tournures fines;* celles-ci provenaient du culot tronconique d'argent du poids de 870 grammes, dont la préparation et le traitement ont été décrits pages 35 et suivantes. Les tournures, après avoir été chauffées au rouge, avaient été comprimées entre des lames d'argent pur.

	gr
a. Poids de la nacelle de porcelaine.	42.83400
b. Poids de la nacelle et des tournures chauffées au rouge sombre et refroidies à l'air sec	140.65040
c. Poids des tournures	97.81640
d. Poids de la nacelle et des tournures chauffées dans le vide, pendant *huit* heures, entre le rouge naissant et le rouge sombre.	140.64630
e. Poids des tournures	98.81230
f. Volume à 0° et à $0^{m}760$ du gaz récolté	$1^{cm3}85$

Un kilogramme fournit $18^{cm3}90$ de gaz formé, d'après l'analyse prismatique du courant dans le tube de Geissler, d'oxygène, d'azote, d'hydrogène et de carbone.

En admettant que le gaz soit de l'oxygène, ou du moins qu'il ait sa densité, le poids de $1^{cm3}85$ est $0^{gr}0026$; un kilogramme de métal fournit $26^{mg}98$ de gaz.

Pendant l'extraction du gaz, il s'est volatilisé $0^{gr}0015$ de métal, soit $15^{mg}3$ par kilogramme d'argent.

XII. L'argent employé était en *tournures*. Ces tournures avaient servi à l'expérience n° IX de la notice n° X. Elles avaient été soumises, successivement, au rouge sombre, à l'action de l'hydrogène, de l'air, et, enfin, de l'hydrogène seul.

	gr
a. Poids de la nacelle de porcelaine.	42.83400
b. Poids de la nacelle et des tournures chauffées au rouge sombre dans l'hydrogène	178.09800
c. Poids des tournures	135.26400
d. Poids de la nacelle et des tournures chauffées dans le vide, pendant *huit* heures, entre le rouge naissant et le rouge sombre.	178.09200
e. Poids des tournures	135.25800
f. Volume à 0° et à $0^{m}760$ du gaz récolté	$0^{cm3}78$
Un kilogramme fournit.	$5^{cm3}80$

de gaz formé, d'après l'analyse prismatique du courant dans le tube de Geissler, d'hydrogène, d'azote et de carbone.

Un kilogramme fournit $0^{mg}51$ de gaz.

Pendant l'extraction du gaz, il s'est volatilisé $0^{gr}006$ de métal, soit 44 milligrammes par kilogramme d'argent.

C. — *Expériences faites dans un tube de porcelaine vernie intérieurement et extérieurement pour s'assurer si l'argent abandonne, entre le rouge naissant et le rouge sombre, tous les gaz qu'il renferme.*

XIII. L'argent mis en expérience était à l'état de *barreaux* qui provenaient de la latte du poids de 1,500 grammes dont j'ai décrit la préparation et le traitement au 4° de la notice n° XII.

	gr
a. Poids de la nacelle de porcelaine	42.83300
b. Poids de la nacelle et des barreaux d'argent chauffés au rouge sombre et refroidis à l'air sec	272.24000
c. Poids des barreaux d'argent	229.40700

d. La nacelle et les barreaux ont été chauffés dans le vide, pendant huit heures, entre le rouge naissant et le rouge sombre. Au bout de ce temps, le volume du gaz récolté était de $4^{cm3}6$ réduit à 0° et à $0^{m}760$.

Un kilogramme d'argent fournit $20^{cm^3}05$ de gaz formé :

a. D'après l'analyse prismatique du courant dans le tube de Geissler, d'oxygène, d'azote, d'hydrogène et de carbone;

b. D'après l'analyse chimique :

D'anhydride carbonique	2.40
D'oxygène	87.22
D'azote	11.00
	100.62

D'après la composition du gaz, les $4^{cm^3}6$ pèsent $0^{gr}0066$, et un kilogramme contient $27^{mg}6$ de gaz.

e. L'appareil a été abandonné au refroidissement, et le lendemain l'espace compris entre le moufle tubulaire et le tube de porcelaine fut porté au *rouge vif* et maintenu quatre heures à ce degré de chaleur. Pendant ce temps, la pompe de Sprengel n'a pas cessé de fonctionner sans fournir un volume mesurable de gaz. En faisant agir, pendant *vingt-cinq minutes,* la pompe à mercure, on n'a pu recueillir la moindre bulle gazeuse.

f. On a élevé l'espace compris entre le moufle tubulaire et le tube de porcelaine au *rouge clair;* température à laquelle le tube avait une tendance à se déformer sous la pression extérieure, et l'on a maintenu ce degré de chaleur encore pendant quatre heures, sans recueillir, soit à la pompe de Sprengel, soit à la pompe à mercure, un volume mesurable de gaz. A la vérité, les colonnes interrompues de mercure de la pompe de Sprengel ne tombaient pas, comme elles le font dans le vide, c'est-à-dire en donnant un *coup sec* et en rejoignant la colonne de mercure soulevée, mais le volume de gaz entraîné était si infiniment petit, qu'au lieu de descendre avec le mercure, il restait attaché à la paroi du tube.

Après le refroidissement du fourneau tubulaire, ayant retiré la nacelle avec l'argent du tube de porcelaine, j'ai constaté que les barreaux adhéraient fortement les uns aux autres, et, par leurs points de contact avec la nacelle, au vernis de celle-ci.

Les barreaux d'argent étaient d'un blanc mat.

Le poids de la nacelle et des barreaux était de $272^{gr}186$, d'où il résulte une perte de poids due à la volatilisation de l'argent dans le vide de $0^{gr}054$, soit une perte de 1/4250 ou 235 milligrammes par kilogramme d'argent.

XIV. L'argent mis en expérience était en barreaux qui provenaient de la latte de 1,500 grammes décrite au 4° de la notice n° XII. Avant de m'en servir, j'avais soumis le métal, pendant une heure, au rouge sombre dans un courant d'hydrogène pur et sec, et j'avais laissé le métal se refroidir dans le courant.

	gr
a. Poids de la nacelle de porcelaine	39.89300
b. Poids de la nacelle et des barreaux traités à l'hydrogène pur et sec	258.56700
c. Poids des barreaux	218.67400

d. Après avoir rempli, à deux reprises, tout le système d'appareil d'hydrogène, et avoir fait le vide autant que possible, on a porté le tube de porcelaine au rouge sombre, et on l'a maintenu à ce degré de chaleur pendant huit heures. Au bout de ce temps, le volume de gaz extrait par le fonctionnement de la pompe de Sprengel et de la pompe à mercure a été $1^{cm3}25$, réduit à 0° et à $0^{m}760$.

Un kilogramme d'argent fournit donc $5^{cm3}60$ de gaz formé, d'après l'analyse prismatique du courant dans le tube de Geissler, d'hydrogène et de carbone.

Un kilogramme contient $0^{mg}49$ de gaz.

e. Le lendemain, le tube de porcelaine fut porté au *rouge vif,* pendant quatre heures, et ensuite au *rouge clair,* pendant les quatre heures suivantes. Pendant ces huit heures, la pompe de Sprengel n'a pas cessé de fonctionner, et l'on a fait agir la pompe à mercure successivement après la quatrième et après la huitième heure, sans récolter un volume mesurable de gaz.

f. Le surlendemain, après le refroidissement du fourneau, la nacelle et l'argent ayant été retirés du tube de porcelaine, j'ai constaté, comme dans l'expérience précédente, que les barreaux adhéraient fortement les uns aux autres et, par leurs points de contact avec la nacelle, ils adhéraient au vernis de celle-ci.

	gr
Le poids de la nacelle et des barreaux était	258.51800
l'argent avait donc perdu	0.04900

soit 1/4462 de son poids et 224 milligrammes par kilogramme de métal.

Ayant examiné, après la fin de ces expériences, l'intérieur de la feuille de platine tournée en tube, j'ai reconnu à sa surface des globules d'argent visibles à l'œil nu. J'ai traité à chaud la feuille de platine à l'acide azotique dilué, et après la dissolution de l'argent adhérent, j'ai constaté que sa surface était couverte de petits points d'un gris bleuâtre. L'argent s'était donc allié en ces points au platine.

D. — *Expérience faite dans un tube de porcelaine vernie intérieurement et extérieurement, pour s'assurer si l'argent abandonne, au point de l'ébullition du soufre, tous les gaz qu'il renferme, sans éprouver d'autre perte de poids que celle due au poids du gaz dégagé.*

XV. L'argent employé était à l'état de barreaux qui provenaient de la latte de 1,500 grammes dont la préparation et le traitement ont été décrits au 4° de la notice n° XII et dont des parties ont servi aux expériences n°s XIII et XIV de la présente notice.

	gr
1° *a*. Poids de la nacelle de porcelaine	41.52150
b. Poids de la nacelle et de quatre barreaux d'argent chauffés au rouge sombre et refroidis à l'air sec.	294.01900
c. Poids des barreaux	252.49750
d. Poids de la nacelle et des quatre barreaux soumis dans	

le vide, pendant *huit heures,* au point de l'ébullition du soufre et refroidis dans le vide . . . . . 294^{gr}.01120

e. Poids des barreaux 252.48980

f. Perte de poids des barreaux 0.00770

g. Volume du gaz récolté réduit à 0° et à 0^{m}760 . . . . 5^{cm3}20

Un kilogramme d'argent fournit . . . . . 20^{cm3}63

de gaz composé :

D'anhydride carbonique	1.95
D'oxygène	88.80
D'azote	9.17
	99.92

D'après cette composition, les 5^{cm3}2 de gaz pèsent 0^{gr}00746; l'expérience a donné 0^{gr}00770.

Un kilogramme d'argent contient 0.02960 de gaz;

2° La nacelle et les quatre barreaux d'argent ont été introduits de nouveau dans le tube de porcelaine, et après avoir fait, dans celui-ci, le vide autant que possible, ils ont été chauffés pendant *huit heures* entre le rouge naissant et le rouge sombre. Pendant ces huit heures, la pompe de Sprengel a continuellement fonctionné, et avant de laisser abaisser la température, j'ai fait fonctionner la pompe à mercure pendant *une demi-heure. Le volume de gaz extrait par les deux pompes n'a pas été mesurable. L'argent avait donc abandonné, à la température de l'ébullition du soufre, tous les gaz qu'il contenait.*

a. Après le refroidissement, le poids de la nacelle et des quatre barreaux d'argent était . . . . . 294^{gr}.00180

b. Le poids de la nacelle était 41.52150

c. Le poids des quatre barreaux était 252.48030

d. La perte de poids par volatilisation de l'argent est de . . 0.00950

Chauffé dans le vide entre le rouge naissant et le rouge sombre, l'argent privé de gaz a donc perdu dans l'espace de huit heures 37.6 milligrammes par kilogramme.

Le tableau suivant résume les données numériques consignées dans les quinze expériences ci-dessus.

NUMÉROS D'ORDRE.	ÉTAT. A Argent ancien. N Argent nouveau.	POIDS DU MÉTAL soumis au vide.	POIDS DU MÉTAL après avoir été soumis au vide.	VOLUME DU GAZ à 0° et 0m760 en *centimètres cubes.*	VOLUME DU GAZ par kilogramme de métal en *centimètres cubes.*	POIDS DU GAZ par kilogramme de métal en *milligrammes*	POIDS DU GAZ récolté en milligrammes.	POIDS DE L'ARGENT volatilisé en milligrammes.	POIDS DE L'ARGENT volatilisé par kilogramme en milligrammes.
	A. — *Expériences exécutées dans un tube de verre réfractaire au rouge sombre.*								
		gr	gr						
I	N Grenailles	122.88700	122.87630	3.28	26.60	35.37	4.360	6.34	51.60
II.	N Grenailles	136.57400	136.56800	0.70	5.10	0.45	0.062	6.00	44.00
III	N Barreaux	155.46550	155.45800	1.20	7.70	10.40	1.360	6.30	40.00
	B. — *Expériences exécutées dans un tube de porcelaine au rouge sombre.*								
IV	N Grains.	142.64500	142.63600	2.80	19.80	27.70	3.900	4.10	28.90
V.	A Petits blocs . . .	205.92450	205.91780	3.40	16.50	23.10	4.700	2.00	14.50
VI	A Culots	266.52600	266.50700	5.10	19.10	23.10	7.300	11.70	44.00
VII	N Culots	121.31400	121.31000	0.65	5.40	0.45	0.058	4.00	33.00
VIII. . . .	N Lingot.	251.40200	251.38800	0.75	3.00	0.26	0.066	14.00	55.00
IX	A Lames.	87.62370	87.61900	0.68	7.80	10.90	0.877	4.70	54.00
X.	A Barreaux	106.59800	106.59200	0.95	8.91	12.02	1.220	6.00	56.00
XI	N Tournures. . . .	97.81640	97.81230	1.85	18.80	26.98	2.600	1.50	15.30
XII	N Tournures. . . .	135.26400	135.25800	0.78	5.80	0.51	0.069	6.00	44.00
	C. — *Expériences exécutées dans un tube de porcelaine successivement, au rouge sombre, au rouge vif et au rouge clair.*								
XIII. . . .	N Barreaux	229.40700	229.35300	4.60	20.06	27.06	6.600	54.00	235.00
XIV. . . .	N Barreaux	218.67400	218.62500	1.25	5.60	0.49	0.112	49.00	224.00
	D. — *Expérience exécutée successivement au point d'ébullition du soufre et au rouge sombre.*								
XV 1°. .	N Barreaux	252.49750	252.48980	5.20	20.63	29.60	7.700	0.00	0.00
XV 2°. .	N Barreaux	252.48980	252.48030	0.00	0.00	0.00	0.000	9.50	37.60

Les résultats inscrits dans le tableau ci-dessus se rapportent à l'argent dans trois conditions distinctes :

A. 1° A l'état de culot provenant : *a*. de la fonte du métal sous un flux; *b*. au dard aérhydrique rendu réducteur;

2° A l'état de barreau coulé;

3° A l'état de grenailles ou de grains coulés dans l'eau;

4° A l'état de tournures de culot.

B. Sous les quatre états de *A* traité, au rouge sombre, à l'hydrogène.

C. Sous les quatre états de *A* traité, au rouge sombre, successivement à l'hydrogène et à l'air.

Quel que soit son état actuel, l'argent, chauffé dans le vide entre le rouge naissant et le rouge sombre, perd tous les gaz qu'il renferme. Une partie très minime du métal se volatilise en même temps, de sorte que dans cette condition de température la perte de poids éprouvée par l'argent se compose à la fois du poids du gaz éliminé et du poids du métal réduit en vapeur. La perte de l'argent par volatilisation s'élève en moyenne à 40 milligrammes par kilogramme de métal. *L'argent est donc volatil dans le vide à la température à laquelle il est fixe à la pression ordinaire de l'atmosphère.*

Au point de l'ébullition du soufre, l'argent abandonne complètement les gaz qu'il renferme, pourvu que le métal soit maintenu à cette température pendant au moins six heures. Dans ce cas, la diminution du poids de l'argent est due exclusivement au poids du gaz éliminé. *L'argent est donc fixe dans le vide à la température de 440 à 450°.*

En rangeant dans une même catégorie le métal sous chacune de ces trois conditions, on arrive, pour le contenu en gaz, aux résultats suivants :

Un kilogramme d'argent fournit :

Nos d'ordre du tableau.		A. — *Métal brut de fonte.*		
			gr	
I . . N.	A l'état de grenailles		0.03537	de gaz.
IV . . N.	—	de grains	0.02770	—
V . . A.	—	de petits blocs. . . .	0.02310	—
VI . . A.	—	de culots	0.02730	—
XI . . N.	—	de tournures	0.02538	—
XIII . N.	—	de barreaux	0.02706	—
XV . N.	—	—	0.02960	—
		En moyenne. . .	0.02793	de gaz.

		B. — *Métal traité à l'hydrogène.*		
			gr	
II . . N.	A l'état de grenailles		0.00045	de gaz.
VII . A.	—	de culots	0.00045	—
VIII , N.	—	de lingot	0.00026	—
XII . N.	—	de tournures	0.00051	—
XIII . N.	—	de barreaux	0.00049	—
		En moyenne. . .	0.00043	de gaz.

		C. — *Métal traité à l'hydrogène et ensuite à l'air.*		
			gr	
III . . N.	A l'état de barreaux		0.01040	de gaz.
IX . . A.	—	de lames	0.01090	—
X . . A.	—	de barreaux	0.01210	—
		En moyenne. . .	0.01110	de gaz.

Ainsi l'argent, sous les différents états désignés ci-dessus, maintenu pendant huit heures dans le vide, à une température comprise entre le rouge naissant et le rouge sombre, abandonne, en moyenne, $0^{gr}02793$ de gaz par 1,000 grammes de métal; après avoir été traité au rouge sombre par l'hydrogène, soumis au vide à la même température, il fournit, en moyenne, $0^{gr}00043$ de gaz par 1,000 grammes de métal; enfin, après avoir subi successivement, au rouge sombre, l'action de l'hydrogène et de l'air, exposé dans le vide à la même température, il abandonne, en moyenne, $0^{gr}01110$ de gaz par 1,000 grammes de métal.

Pour l'argent soumis à l'expérience, ces quantités doivent être considé-

rées comme des maxima, par le motif que, par suite de la capacité considérable des tubes de verre, ou de porcelaine, auxquels j'ai dû avoir recours pour exécuter les expériences, il m'a été impossible d'y faire complètement le vide, tant à froid qu'à chaud. La tension du gaz étant plus forte au rouge sombre, j'ai donc extrait, dans ce cas, un volume plus considérable de gaz que lorsque j'ai opéré à la température ordinaire.

Les variations dans les résultats sont notables : elles s'élèvent au quart de la quantité constatée. Ces variations proviennent de la difficulté, pour ne pas dire l'impossibilité, qui existe de réaliser, dans la fonte et la coulée de l'argent, les mêmes conditions de température et d'obtenir, par suite, une homogénéité physique complète du barreau ou du culot. On constate, en effet, ainsi que je l'ai exposé un grand nombre de fois, que dans un culot, un bloc, un lingot, certaines parties sont *absolument* privées de bulles, tandis que d'autres parties en contiennent sensiblement. Mais, quoi qu'il en soit de ces variations, les résultats fournis par le traitement de l'argent par l'hydrogène et les résultats obtenus par l'exposition du métal au vide, concordent aussi bien que des faits de cette nature peuvent coïncider.

Les conséquences qui découlent de ces recherches si longues et si laborieuses sont que :

1° L'argent qui m'a servi pour la détermination des poids atomiques renfermait des gaz, et qu'il en est de même du métal obtenu dans des conditions identiques;

2° Le contenu en gaz de ces métaux s'élève à 1/35800 du poids de l'argent et que cette quantité ne peut avoir eu aucune influence sur les conclusions que j'ai déduites de mes travaux, puisque l'erreur qui en résulte se confond absolument avec l'erreur inévitable dans les expériences de cette nature;

3° Pour éliminer les gaz contenus dans l'argent, il n'est pas nécessaire, ainsi que l'a proposé mon illustre maître Dumas, d'exposer ce métal au rouge sombre dans le vide; il suffit d'un traitement convenable à l'hydrogène pour atteindre le résultat désiré;

4° Enfin, on peut, au besoin, *rougir en présence de l'air* l'argent chauffé dans l'hydrogène, sans lui faire absorber des gaz en quantité capable d'altérer sensiblement sa masse, cette quantité ne s'élevant qu'au 1/100000 du poids du métal ainsi traité.

Pour terminer l'étude de l'argent, il reste à rechercher le poids spécifique de ce métal sous les différents états et conditions exposés ci-dessus, afin de résoudre, à l'aide de cette donnée, la question de savoir si ce métal contient des gaz dans un état autre que celui de bulles [1].

[1] Toutes les recherches exposées ci-dessus ont été exécutées au laboratoire de chimie du *Musée de l'industrie* à Bruxelles, avec le concours de M. Rommelaere. J'ai été forcé d'interrompre ces études; quoique les motifs, de cette interruption n'intéressent pas la science, je dois néanmoins les faire connaître pour expliquer, d'une part, le retard qu'a subi mon travail, et, d'autre part, l'obligation dans laquelle je me suis trouvé d'exposer de nouveau au vide l'argent nécessaire à la mesure du poids spécifique de ce métal et à la seconde série de déterminations de son rapport proportionnel avec le chlorure de potassium.

Je dirai d'abord que le mauvais état de santé de M. Rommelaere l'a empêché de me continuer le concours qu'il m'avait prêté jusque-là. J'ajouterai que le Gouvernement belge a supprimé au même moment le Musée de l'industrie. L'École industrielle ainsi que le laboratoire de chimie rattachés à ce musée ont été transformés au *Palais du Midi* et mis sous l'autorité de la ville de Bruxelles. L'autorité communale ayant mis gracieusement à ma disposition le laboratoire et les salles affectées à son service, on y avait transféré tous les produits ayant servi à mes travaux ainsi que beaucoup d'instruments et d'appareils m'appartenant. A peine le transfert opéré et avant la réorganisation du laboratoire, M. Rommelaere a succombé au mal qui le minait depuis plusieurs années. Pour surcroît de malheur, le feu a pris dans les combles du Palais du Midi, et l'incendie s'est communiqué, par l'effondrement des voûtes, au laboratoire de chimie et aux salles y affectées.

Dans l'incendie ont péri ou ont été altérés par des vapeurs acides ou mercurielles :

1° *A quatre échantillons près*, tout le métal argent qui avait été chauffé au rouge sombre, soit dans l'hydrogène, soit dans le vide, ainsi que le disque d'argent pur prélevé sur le culot tronconique décrit dans la notice III, page 27, et que j'avais réservés pour la mesure du poids spécifique et pour la détermination du rapport proportionnel entre l'argent de différentes provenances et le chlorure de potassium ;

2° Les vases en argent pur ayant servi à tous mes travaux.

Sans exception aucune ont péri :

1° Les pompes à mercure; 2° les pompes de Sprengel; 3° le mercure nécessaire au fonctionnement de ces pompes; 4° les fourneaux à moufle tubulaire; 5° le magnifique matériel

XIV. — DU POIDS SPÉCIFIQUE DE L'ARGENT DE PROVENANCES DIFFÉRENTES ET SOUS DIVERS ÉTATS ET CONDITIONS, EN COLLABORATION DE M. LE PROFESSEUR DEPAIRE.

I. *De la mise en état de l'argent ayant partiellement échappé aux conséquences de l'incendie du Palais du Midi.* — Dans la note jointe à la notice précédente, il est dit que tous les échantillons d'argent, *à quatre échantillons près,* qui avaient été chauffés soit dans l'hydrogène, soit dans le vide, ont été perdus ou altérés profondément dans l'incendie du *Palais du Midi.* La collection d'argent, *restant* des anciens travaux de l'un de nous et de son travail de revision décrit dans l'*Introduction* et dans les notices n^os^ I, II, III, IV, XI, XII, était renfermée d'une part dans une armoire vitrée, et d'autre part dans un meuble supportant une grande balance de précision. Lors de l'incendie, ces meubles ont été exposés à de la vapeur aqueuse contenant en

en porcelaine ayant servi à chauffer l'argent dans l'hydrogène et dans le vide ; 6° la collection des composés de *lithium*, de *calcium*, de *strontium*, de *baryum*, de *thallium purs* décrits dans les notices spéciales relatives à mes *Études chimiques et spectroscopiques* de ces composés métalliques.

Deux collections qui avaient déjà été déposées dans des *meubles* ont *partiellement* échappé aux conséquences de l'incendie. Ce sont :

1° La collection du métal argent pur de *différentes provenances*, dont ont été prélevées des parties pour les soumettre, au rouge sombre, à l'action de l'hydrogène ou au vide ;

2° *La moitié environ* du chlorure de potassium, du chlorate, du perchlorate et du chloroplatinate de potassium, décrits dans le travail consacré à ce sujet. Je dois cette conservation au fait qu'une partie de ces chlorures avait été enfermée dans un coffre-fort déposé dans la salle des balances de mon laboratoire particulier.

Je bornerai là cet exposé ; il suffit pour faire comprendre la nécessité dans laquelle je me suis trouvé de chauffer du nouvel argent dans le vide et de faire subir un traitement aux échantillons de chlorures conservés dans des vases bouchés à l'émeri et placés dans des meubles, afin de pouvoir achever le travail que j'avais entrepris.

La reconstruction au Palais du Midi, des locaux incendiés, devant prendre du temps, j'ai pris le parti de reprendre le travail au laboratoire de l'École de pharmacie de l'Université de Bruxelles, où je l'ai terminé en collaboration de mon ami M. le professeur Depaire, recteur de cette université.

solution ou en suspension des acides, des sels thioniques, calcareux et ferreux; en outre, ils ont été arrosés d'eau.

Notre premier soin a été de séparer les échantillons de métal mis absolument hors de service par leur chloruration et leur sulfuration de ceux dont la restauration était possible.

A une exception près (un culot d'argent pur fondu sous du chlorure de calcium du poids de 300 grammes environ), tous les échantillons qui n'étaient pas renfermés dans des flacons bouchés à l'émeri ont été perdus; ils étaient fortement colorés en brun foncé ou en noir et couverts d'une *couche épaisse* de chlorure et de sulfure d'argent.

Les échantillons contenus dans des flacons bouchés à l'émeri avaient conservé leur brillant métallique; néanmoins, malgré cette fermeture, une faible quantité d'un liquide jaune, d'une forte odeur d'acide pyroligneux, avait pénétré dans les flacons. L'examen auquel nous avons soumis ce liquide nous a permis d'y reconnaître la présence des acides acétique et chlorhydrique et des chlorures et sulfates de sodium et de calcium.

Les échantillons d'argent susceptibles d'une restauration complète étaient à l'état : 1° de grenailles et de grains; 2° de barreaux ou de blocs de barreaux; 3° de culots; 4° pulvérulent, provenant de la réduction, à basse température, de solutions argentifères.

Nous avons procédé ainsi qu'il suit à la purification du métal souillé :

Chaque échantillon d'argent, introduit séparément dans une capsule de platine, a été lavé à l'eau distillée additionnée d'acide acétique pur, recueilli et conservé dans un récipient de platine. Ce traitement a été continué jusqu'à ce que l'eau acide de lavage ne soit plus troublée par l'addition d'une solution diluée d'azotate d'argent. Le métal a été maintenu ensuite dans de l'eau, acidulée par l'acide acétique, en ébullition dans un vase de platine et renouvelée tant qu'une partie de l'eau acide prélevée s'est troublée par la solution diluée d'azotate d'argent; ce qui s'est réalisé rapidement avec le métal à l'état de barreaux, de blocs et même de métal pulvérulent, et avec

une lenteur extrême avec l'argent sous forme de grenailles, de grains et surtout de culots.

Afin de dissoudre le chlorure d'argent pouvant adhérer au métal, chaque échantillon a été mis en digestion pendant vingt-quatre heures dans une solution concentrée d'ammoniaque contenue dans un vase de platine couvert. Après ce traitement, le métal a été lavé d'abord à l'eau ammoniacale, ensuite à l'eau pure, et enfin chauffé *près du rouge sombre* dans un creuset d'argent pur.

Les échantillons d'argent à l'état de barreaux, de blocs et à l'état pulvérulent étant chauffés, n'ont laissé échapper aucun liquide qui, en s'évaporant, a fourni un résidu appréciable. Il n'en est pas de même du métal sous forme de grains, de grenailles, de culots fondus au chalumeau aérhydrique. Sans exception aucune, ceux-ci ont suinté, sous l'influence de la chaleur, un liquide légèrement coloré en jaune, abandonnant par son évaporation un résidu brun, formé essentiellement de chlorure de calcium et d'argent.

Ce liquide était indubitablement contenu dans les cavernes en communication avec l'extérieur et existant dans les grains, grenailles et culots, comme il est dit dans l'introduction de ce mémoire.

Afin d'enlever, autant que faire se peut, les matières étrangères ayant pénétré dans ces cavernes, on a plongé dans l'eau pure et froide les grains, les grenailles et les culots chauffés préalablement *près du rouge sombre.* On a répété les chauffes et les immersions successives dans l'eau froide jusqu'à ce que le liquide sortant de l'argent par l'application de la chaleur n'eût plus laissé de résidu par son évaporation. Ce travail a été fort long à exécuter, et malgré les soins qu'on y a mis, il n'a pas atteint complètement son but, ainsi qu'il sera prouvé plus loin.

Le culot d'argent fondu sous le chlorure de calcium, du poids de 390 grammes environ, dont il est parlé ci-dessus, était contenu dans un bocal de verre fermé d'un simple couvercle. Ce culot avait perdu complè-

tement son brillant métallique et l'aspect cristallin qu'il avait; il était fortement teinté de brun et présentait, en outre, de nombreuses taches noires. Nous avons appliqué à ce culot le traitement suivi pour la mise en état d'un creuset d'argent pur, dont les parois avaient subi de profondes altérations. Ce traitement est le suivant : après avoir lavé abondamment le culot à l'eau acidulée à l'acide acétique et ensuite à l'eau pure, on l'a mis en digestion, pendant vingt-quatre heures, dans l'ammoniaque concentrée contenue dans une capsule de platine couverte. Au bout de ce temps, l'ammoniaque a été décantée, et l'on a lavé le culot d'abord à l'eau ammoniacale faible, puis à l'eau froide d'abord et bouillante ensuite.

Par ce traitement, la teinte brune a disparu et a été remplacée par une coloration rosée; les taches noirâtres, dues à la sulfuration superficielle de l'argent, étaient aussi prononcées qu'au commencement. A l'aide du chalumeau oxycarbohydrique, rendu fortement oxydant, nous avons chauffé le culot. Bien avant que sa température fût portée au rouge sombre, toutes les taches noires se sont évanouies et la teinte rosée a été remplacée par une coloration rouge, due à du sesquioxyde de fer, uniformément répandue sur toute la surface du culot. Pour enlever le sesquioxyde de fer, pendant que le culot était encore à température élevée, nous l'avons plongé dans l'eau acidulée par 5 p. c. de son poids d'acide sulfurique, laquelle lui a enlevé immédiatement sa teinte rouge. Après un séjour de vingt-quatre heures dans ce bain, la surface du métal était d'un *blanc mat*.

Pour nous assurer d'avoir débarrassé le lingot du fer qui était adhérent, après l'avoir laissé dans l'eau ammoniacale convenablement renouvelée et l'avoir lavé à l'eau pure, nous l'avons introduit dans le moufle d'un fourneau de Wiesnegg chauffé au rouge sombre, où nous l'avons maintenu pendant quinze à vingt minutes. Au bout de ce temps, nous l'avons plongé de nouveau dans de l'eau acidulée par 5 p. c. d'acide sulfurique pur. Après un séjour d'une heure dans ce bain, nous nous sommes assuré, par le sulfocyanure d'ammonium, que l'eau acidulée, à peu près neutralisée par l'am-

moniaque, n'avait pris aucune trace de fer. Nous avons lavé ensuite le culot, successivement, à l'eau ammoniacale et à l'eau pure. Enfin, nous avons rougi une seconde fois le culot dans le moufle de Wiesnegg. Le métal était d'un blanc mat éblouissant.

II. *De l'état sous lequel le poids spécifique de l'argent a été mesuré.* — Le poids spécifique de l'argent a été déterminé :

1° A l'état indiqué ci-dessus, c'est-à-dire sous forme de barreaux, de blocs, de grenailles, de grains, de culots fondus au dard aérhydrique, ou sous une couche de chlorure de calcium ou de borax, à l'état pulvérulent;

2° A l'état de disques provenant de la compression suivie de la frappe de barreaux, de blocs et de culots : *a.* disques non recuits; *b.* disques recuits;

3° Sous les différents états indiqués aux n°s 1° et 2°, chauffés préalablement au rouge sombre, dans le vide;

4° A l'état laminé, après avoir été exposé au vide : *a.* lames non recuites; *b.* lames recuites.

Avant d'exposer la méthode que nous avons suivie pour mesurer le poids spécifique de l'argent sous ces différents états et conditions, nous devons faire connaître les moyens que nous avons employés pour comprimer et frapper ensuite l'argent, pour chauffer ce métal dans le vide, enfin pour le laminer sans l'altérer.

III. *De la compression et de la frappe de l'argent.* — La compression et la frappe subséquente ont été effectuées dans des coins d'acier trempé dur, polis, convenablement envirolés de fer aciéré, entre des plans d'acier trempé dur et parfaitement polis.

La force du balancier employé est telle qu'elle permet la frappe parfaite de médailles de cuivre rouge de 13 à 14 centimètres de diamètre sur 8 à 10 millimètres d'épaisseur. Il constitue un des balanciers à médailles les plus puissants connus.

Les coins de frappement étaient constitués, dans leur partie centrale, par de l'acier fondu au creuset, soudé à du fer aciéré. Ce coin ainsi formé était muni d'une virole en fer aciéré d'un diamètre au moins double de celui du coin. Cette précaution n'est pas exagérée; car l'expérience a prouvé que pour les frappes *à outrance,* nécessaires pour amener le métal au maximum de compression, les viroles ordinaires cèdent sous l'influence de cette pression en produisant la rupture et le lancement au loin de fragments de coins.

Quelles qu'aient été les dimensions des barreaux, des blocs ou des culots destinés à être ramenés à l'état de disques, le diamètre intérieur des coins de frappement a toujours dépassé, d'après mes indications, du 1/5 au 1/6 cette dimension, afin de pouvoir étendre sur les plans, par la compression, le métal dans les limites exactes de ce diamètre avant de le soumettre à la frappe.

Nous avons jugé la compression préalable à la frappe nécessaire pour les culots contenant des cavernes remplies de gaz, *en communication avec l'extérieur*, afin de dégager le plus possible ces gaz au lieu de les tenir renfermés dans le disque produit par la frappe. La compression a été effectuée par deux ouvriers qui ont exercé un effort lent et continu sur les bras du levier constituant le balancier, jusqu'à ce que le métal, en s'affaissant et en s'étendant sous la pression, ait rempli complètement le coin.

Lors de la compression, les culots fondus au dard aérhydrique, c'est-à-dire en présence de gaz, ont tous fait entendre un cri analogue à celui produit par un barreau d'étain qu'on plie.

La compression de barreaux coulés, de blocs ou de culots fondus sous du chlorure de calcium n'a point fait entendre ce cri.

Lorsque, par l'effet de la compression, le métal, en s'affaissant sur lui-même et en s'étendant sous la pression, a rempli complètement le coin, on a soumis à la frappe le disque ainsi produit, pour l'amener au minimum de volume. Nous avons abandonné à l'expérience de l'ouvrier, habitué à la

frappe de médailles d'argent, le jugement du nombre et de l'intensité des coups à donner à chaque disque pour l'amener au minimum de volume. Suivant le diamètre et l'épaisseur du disque, le nombre de coups a varié de six à quinze. Quant à leur intensité, l'ouvrier chargé de la frappe s'est réglé exclusivement *sur la résistance présumée* des viroles de sûreté employées. Nous devons dire que plusieurs fois des coins se sont fendus et même que des viroles de sûreté se sont rompues et ouvertes de manière à laisser échapper un fragment de coin qui a été lancé avec violence au loin. La frappe *à outrance* de l'argent est une opération dangereuse à exécuter; aussi l'ouvrier chargé de son exécution a toujours eu soin de se mettre à l'abri de la projection possible d'un fragment de coin.

Après avoir mesuré le poids spécifique des disques d'argent frappés et ensuite celui des disques recuits, nous les avons soumis à une nouvelle compression et à une nouvelle frappe, dans des coins de diamètre légèrement supérieur à celui des disques. Nous avons agi ainsi toutes les fois que le recuit des disques a provoqué des *soufflures*, soit sur leur tranche, soit sur leurs faces, pour être certain d'avoir amené les disques au minimum de volume.

IV. *Du moyen suivi pour chauffer l'argent dans le vide de manière à le priver des gaz qu'il peut contenir.* — Dans la note jointe à la notice n° XIII, il est dit que les tubes de porcelaine, les moufles tubulaires, les pompes à mercure et les pompes de Sprengel, enfin tout le matériel ayant servi à chauffer l'argent dans le vide, ont été détruits lors de l'incendie du Palais du Midi. Nous avons donc été obligés de faire confectionner de nouveaux tubes de porcelaine et d'avoir recours à de nouvelles dispositions pour chauffer l'argent dans le vide. N'ayant d'autre but que de nous procurer du métal argent privé aussi complètement que possible de gaz reclus ou occlus, nous avons jugé inutile de monter un appareil qui nous aurait permis de recueillir les gaz dégagés au rouge sombre dans le vide. Nous nous sommes donc

bornés à combiner un système d'appareil en état de satisfaire à la triple condition de faire et de supporter le vide, étant chauffé au rouge sombre, et de permettre à tout instant la constatation de la tension interne dans le tube porcelaine contenant le métal chauffé. A cet effet, nous avons pris les dispositions suivantes : d'une part, nous avons adapté à un tube de porcelaine bouché par un bout, de 1,165 centimètres cubes de capacité, une douille de laiton dépoli, munie d'une plaque boulonnée garnie d'un robinet de laiton à clef de bronze; d'autre part, nous avons établi une communication, par l'intermédiaire d'un tube *épais* de caoutchouc, entre le bout du robinet de laiton garnissant la plaque boulonnée et une trompe à eau munie d'un manomètre, en nous servant, à cet effet, d'un tube long et très flexible de plomb. Pour empêcher la vapeur de l'eau de la trompe de se répandre dans le tube de porcelaine, nous avons interposé, entre la trompe à eau munie de son tube épais de caoutchouc et le tube de plomb, un tube en U, de 35 centimètres de hauteur, complètement rempli d'hydroxyde de potassium, chauffé au rouge et concassé en menus fragments.

Le tube de porcelaine employé était identique aux tubes bouchés d'un bout décrits dans la notice n° XIII. La pâte était formée d'un mélange de *quatre* dixièmes de pâte dite allemande (kaolin), de *deux* dixièmes de pâte dite française et de *quatre* dixièmes d'émail (feldspath) étonné, pulvérisé et lévigé. La composition de ces pâtes est indiquée page 95. Par la voie du *coulage,* on a confectionné six tubes de 50 centimètres de longueur sur 6 1/2 centimètres de diamètre extérieur et 5 1/2 centimètres intérieur. Les tubes ont été fortement vernis extérieurement et intérieurement, sauf à l'extérieur sur une longueur de 5 centimètres au bout ouvert; ils ont présenté toutes les qualités d'imperméabilité constatées pour les cylindres ouverts par les deux bouts et qui ont servi aux expériences décrites dans la notice n° XIII.

La douille de laiton a été mastiquée sur le bout ouvert du tube de porcelaine, à l'aide d'une pâte formée de gomme-laque fondue et de brique

rouge pilée fin, tamisée et rougie, pour sécher la poudre. En prenant la précaution de ne pas exagérer la quantité de poudre de brique et de ne pas élever la température du mélange beaucoup *au delà du point de fusion de la gomme-laque,* on obtient un mastic imperméable aux gaz, sans tension de vapeur à la température ordinaire, adhérant parfaitement à la porcelaine non vernie et au laiton dépoli, convenablement chauffés, et suffisamment dur pour résister à la traction. En élevant la température du mélange beaucoup au delà du point de fusion de la gomme-laque, lors même qu'on n'exagère pas la quantité de poudre de brique, il se produit une réaction dans le mélange, dont le résultat est la production d'une masse solide, infusible sans décomposition. Mais quels que soient les soins pris pour la préparation et l'application du mastic sur le bout du tube de porcelaine, il arrive rarement, pour ne pas dire jamais, que l'air ne filtre pas lentement entre le tube de porcelaine et la douille, si solidement fixés qu'ils soient par le mastic imperméable lui-même aux gaz. Pour réaliser l'imperméabilité complète, nous avons appliqué une couche de vernis sur une partie du tube de porcelaine et sur une partie de la surface externe de la douille de laiton dépoli. Après la dessiccation complète du vernis, on a coulé un bourrelet de cire à cacheter recouvrant à la fois le vernis séché et partiellement la porcelaine et la douille de laiton.

Un cuir dressé et paraffiné dans le vide a été interposé entre la douille de laiton et la plaque boulonnée garnie d'un robinet, destinée à servir de fermeture à la douille et, partant, au tube de porcelaine.

Le chauffage du tube de porcelaine a été effectué dans un moufle de 18 centimètres de profondeur d'un fourneau de Wiesnegg. Mais ce chauffage exigeant de grandes précautions à cause de l'épaisseur des parois du tube, nous avons rempli complètement le moufle d'une pâte de ciment infusible dans laquelle nous avons creusé une cavité cylindrique légèrement aplatie, destinée à contenir la partie du tube de porcelaine devant être chauffée au rouge sombre. Après avoir séché la pâte de ciment à basse

température d'abord, puis vers 200°, nous avons rougi fortement le moufle de manière à cuire le ciment.

Comme fermeture du moufle, nous y avons appliqué une plaque de terre réfractaire cuite, ayant une ouverture circulaire d'un diamètre égal à celui du tube de porcelaine. Afin de pouvoir juger, à tout moment, tant à la vue qu'au spectroscope, de l'état d'échauffement du ciment entourant le tube de porcelaine, nous avons agrandi l'ouverture circulaire pratiquée dans la plaque de terre réfractaire, de chaque côté, vers le milieu, d'un demi-centimètre sur une hauteur d'un centimètre.

Nous avons entouré toute la douille de laiton, ainsi que le tiers environ du tube de porcelaine hors du moufle, d'une spire creuse très flexible de plomb par laquelle passait un courant d'eau froide pendant que la partie du tube engagée dans la capacité cylindrique creusée dans le ciment, était portée au rouge sombre. Après avoir fait passer de l'air sec au travers du tube de porcelaine et du tube de plomb, nous avons procédé à l'essai du système d'appareil pour nous assurer s'il tient le vide à la température ordinaire et lorsque le cylindre de porcelaine est partiellement chauffé d'abord au *rouge sombre* et ensuite au *rouge clair*.

En interposant un tube barométrique, plongeant dans une cuvette à mercure, entre la trompe à eau et le restant de l'appareil, nous avons constaté que le fonctionnement de la trompe pendant cinq à six minutes ramène la colonne mercurielle à la hauteur du baromètre normal diminuée de la tension de la vapeur de l'eau qui actionne la trompe au même moment, cette tension a varié de 10 à 15 millimètres. Ayant fait ainsi le vide dans le tube de porcelaine, nous avons tourné la clé du robinet de manière à intercepter la communication entre le cylindre vide d'air et le restant de l'appareil, et nous avons abandonné le tout à lui-même en nous assurant d'heure en heure, pendant toute une journée, de la tension interne. Nous avons reconnu ainsi que le système tenait parfaitement le vide. Ce résultat étant constaté, nous avons élevé lentement la masse de ciment,

entourant le tube de porcelaine, du rouge sombre au rouge clair, pendant qu'un courant d'eau froide traversait la spire creuse de plomb enlaçant la douille et une partie du tube de porcelaine. Ayant maintenu ces conditions de température pendant toute une journée, nous avons constaté, avec certitude, que le système tenait parfaitement le vide et que la partie du cylindre de porcelaine chauffé n'éprouvait aucune déformation sensible.

Une nacelle de porcelaine vernie, sauf le fond, de 12 centimètres de longueur sur 3 centimètres de largeur et 2 1/2 centimètres de profondeur, et soigneusement pesée, a été employée pour contenir l'argent destiné à être chauffé dans le vide. Nous avons fait reposer la nacelle sur une longue et large feuille de platine, pour empêcher son adhérence avec le vernis du tube. Pour assurer l'invariabilité du poids des nacelles, condition difficile à réaliser, nous les avons soumises au traitement suivant :

Après avoir constaté que, chauffées au rouge vif pendant six heures dans le moufle d'un fourneau de Wiesnegg, les nacelles changaient notablement de poids, nous les avons mises en digestion pendant vingt-quatre heures dans de l'acide chlorhydrique concentré additionné d'iodure d'ammonium. Au bout de ce temps, nous les avons lavées à l'eau, puis séchées à l'étuve dans de l'air porté successivement de la température ordinaire jusqu'à 190°. Après leur refroidissement, les nacelles, au nombre de six, ont été remises dans le moufle du fourneau de Wiesnegg, dont la température a été portée au rouge *clair* et maintenue toute une journée à ce degré de chaleur. Nous avons déterminé en bloc le poids des six nacelles refroidies à l'air sec; elles ont été remises ensuite dans le moufle du fourneau de Wiesnegg, qui a été porté et maintenu pendant six heures à la température *rouge vif* inférieure à celle qu'elles avaient subie, mais supérieure par conséquent à celle à laquelle les nacelles contenant l'argent devaient être exposées dans le tube de porcelaine. Après ce nouveau traitement, le poids de six nacelles, refroidies à l'air sec, a été trouvé égal au poids qu'elles avaient après avoir été chauffées au rouge clair. Nous avons considéré leur

poids comme invariable dans les conditions dans lesquelles elles devaient être employées. L'expérience a confirmé cette appréciation.

Nous avons procédé ainsi qu'il suit à l'extraction des gaz contenus dans l'argent :

Nous avons déterminé d'abord le poids de la nacelle, ensuite le poids de la nacelle contenant l'argent à soumettre dans le vide à une température comprise entre le rouge naissant et le rouge sombre. En laissant le système complètement monté, nous avons déboulonné la plaque servant de fermeture à la douille mastiquée au tube de porcelaine, et nous avons glissé, sur la feuille de platine, *au fond* du cylindre de porcelaine, la nacelle chargée d'argent. Immédiatement après, nous avons appliqué la plaque en serrant convenablement les boulons, et nous avons fait agir la trompe pour faire le vide aussi avant que possible dans tout l'appareil.

Pour nous assurer que la plaque était bien appliquée, nous avons intercepté la communication entre le tube de porcelaine et le restant de l'appareil. Après une attente de quinze à vingt minutes, le vide étant fait dans le restant de l'appareil, nous avons rétabli la communication avec le tube de porcelaine. Ayant constaté ainsi le parfait fonctionnement du système, nous avons procédé au chauffage du moufle. Ce chauffage a été effectué avec une lenteur telle que nous avons mis une *heure et demie* pour porter le ciment entourant le cylindre de porcelaine entre le *rouge naissant* et le *rouge sombre*. Ce degré de chaleur a été apprécié alternativement à la vue et au spectroscope à vision directe, qui a servi aux expériences décrites dans la notice n° VII. En observant attentivement le manomètre adapté à l'appareil, nous avons constaté avec certitude que l'*argent abandonne* LENTEMENT *des gaz bien avant que l'œil aperçoive le rouge naissant et qu'au rouge sombre le métal cède la majeure partie des gaz dans l'espace de quinze à vingt minutes*. En effet, dans cette dernière condition, la tension interne augmente brusquement de plusieurs centimètres lorsque le poids du métal mis en expérience est considérable. Ces faits confirment ceux exposés dans la notice n° XIII,

Néanmoins, nous avons reconnu qu'en faisant le vide d'heure en heure, *quatre à cinq heures* de chauffe entre le rouge naissant et le rouge sombre sont nécessaires pour opérer l'élimination des gaz que l'argent peut fournir. Pour ce motif, en commençant l'opération à 7 1/2 heures du matin, nous avons maintenu la chaleur jusqu'à 4 1/2 heures de l'après-dîner.

En admettant que le tube de porcelaine ait été porté du rouge naissant au rouge sombre vers 9 heures du matin, le métal a donc été maintenu à cette température de 7 à 7 1/2 heures.

Nous avons intercepté alors la communication du tube de porcelaine avec le restant du système de l'appareil et, ayant éteint lentement le gaz brûlant sous le moufle, nous avons abandonné le tout au refroidissement.

Le lendemain, après nous être assuré que le vide s'était maintenu dans le tube de porcelaine, nous y avons laissé pénétrer de l'air sec. En déboulonnant ensuite la plaque de laiton, nous avons extrait la nacelle contenant l'argent pour la porter directement sur le plateau de la balance. Après la pesée, nous avons enlevé l'argent de la nacelle et nous avons déterminé le poids de celle-ci. Lorsqu'il y a eu augmentation de poids, nous avons fait agir à chaud de l'acide azotique dilué et pur sur la nacelle. L'acide azotique et les eaux de lavage ont été évaporés ensuite jusqu'à siccité. On a déterminé, à l'aide de l'analyse prismatique de l'étincelle, la nature du métal contenu dans le résidu. La nacelle de porcelaine a été séchée en la chauffant vers 190°, dans une étuve à air sec, et, après son refroidissement, on a constaté qu'elle était revenue à son poids initial, preuve que le traitement que nous lui avons fait subir, avant de l'employer à l'expérience, lui a donné un poids invariable dans les conditions dans lesquelles elle devait servir.

Nous avons observé que l'argent, à l'état de grenailles, de grains, de barreaux, de blocs ou de culots, après avoir subi l'action de la chaleur dans le vide, avait perdu sensiblement de son brillant métallique et était devenu plus blanc. Les disques provenant de la frappe de *barreaux* ou de

blocs n'ont présenté aucune soufflure après l'action de la chaleur; il n'en a pas été de même des disques obtenus à l'aide de la frappe de culots fondus au chalumeau aérhydrique et refroidis dans le dard du réducteur. Ceux-ci, chauffés dans le vide, ont montré des soufflures, tant sur la tranche que sur les faces. Ces disques contenaient donc des gaz reclus.

En agissant comme nous venons de l'exposer, nous avons obtenu les résultats suivants :

I

La charge de la nacelle de porcelaine était formée d'un mélange de *grains* et de *grenailles* d'argent. Le métal avait été affiné *à plusieurs reprises* au chalumeau aérhydrique et refroidi près de son point de solidification avant d'être versé dans l'eau, ainsi qu'il est dit dans la notice n° 1, pages 11 et 12.

	gr
a. Poids de la nacelle de porcelaine.	50.44350
b. Poids de la nacelle et de l'argent.	218.59500
c. Poids de l'argent employé	168.15150
d. Poids de la nacelle et de l'argent, après avoir été exposés pendant sept heures, entre le rouge naissant et le rouge sombre, dans le vide et refroidis ensuite dans le vide.	218.58600
e. Poids de la nacelle, après en avoir retiré l'argent . .	50.44600
f. Poids de la nacelle traitée à l'acide azotique dilué chaud, lavée et séchée ensuite vers 190°.	50.44350
D'où une perte de poids de l'argent mis en expérience de.	0.01150

Cette perte se compose :

a. De gaz et de métal volatilisé	0.00900
b. De composés solubles de calcium et d'argent	0.00250

Un kilogramme d'argent perd 54 milligrammes formés de gaz et de métal volatilisé.

II

La charge de la nacelle de porcelaine se composait :

1° De trois culots d'argent et de deux disques du même métal, provenant de la réduction, *à froid,* d'une solution ammoniacale d'azotate d'argent, par un mélange de solution ammoniacale de sulfate cuivrique et de sulfite d'ammonium. Le métal avait été affiné au chalumeau aérhydrique dans une coupelle de phosphate basique de calcium pur et refroidi ensuite dans le dard rendu réducteur. Sa préparation a eu lieu en 1863;

2° De deux barreaux et de cinq disques d'argent, provenant de la compression et de la frappe de cinq blocs du même métal que les barreaux. Les barreaux et les blocs ont été prélevés, en 1861, sur la barre du poids de 2,875 grammes, obtenue d'une seule coulée, décrite page 445 des *Nouvelles recherches sur les lois des proportions chimiques,* etc.

	gr
a. Poids de la nacelle de porcelaine.	39.74400
b. Poids de la nacelle et de l'argent.	459.57000
c. Poids de l'argent	419.82600
d. Poids de la nacelle et de l'argent chauffés, pendant six heures et demie, entre le rouge naissant et le rouge sombre, dans le vide et refroidis ensuite dans le vide.	459.56100
e. Poids de la nacelle après l'enlèvement de l'argent . .	39.74400
f. Perte de poids de l'argent	0.00900

Un kilogramme d'argent perd $21^{mg}4$.

III

La charge de la nacelle de porcelaine se composait :

1° De trois culots d'argent et de deux disques du même métal, provenant de la réduction à froid d'une solution ammoniacale d'azotate d'argent par un mélange de solution ammoniacale de sulfate cuivrique et de sulfite d'ammonium. L'argent a été affiné, à deux reprises, au chalumeau aérhydrique dans une coupelle de phosphate basique de calcium pur, et refroidi ensuite dans le dard rendu réducteur. Le poids des *trois culots* est 157^{gr}995 ;

2° De trois barreaux d'argent prélevés au bout inférieur de la latte du poids de 2,875 grammes coulée en 1861.

	gr
a. Poids de la nacelle de porcelaine.	36.55700
b. Poids de la nacelle et de l'argent.	441.03400
c. Poids de l'argent.	404.47700
d. Poids de la nacelle et de l'argent après avoir été chauffés, pendant sept heures, entre le rouge naissant et le rouge sombre, dans le vide et refroidis dans le vide	441.03000
e. Poids de la nacelle après en avoir retiré l'argent. . .	36.56100
f. Poids de la nacelle traitée à chaud par l'acide azotique dilué, après lavage, dessiccation à 190° et refroidissement.	36.55700
D'où une perte de poids de l'argent de	0.00800

Cette perte se compose :

a. De gaz	0.00400
b. De composés solubles de calcium et d'argent	0.00400

Après l'action de la chaleur, les deux disques du 1° et les barreaux ne présentent aucune soufflure.

En admettant, ainsi qu'il est probable, que le gaz provienne exclusivement des *trois culots* mis en expérience, et dont le poids était $157^{gr}995$, ceux-ci contiendraient $25^{mg}3$ de gaz par kilogramme de métal.

IV

La charge de la nacelle de porcelaine se composait :

1° D'un culot d'argent et de deux disques du même métal, préparé par feu Rommelaere par l'action, à 70°, d'une solution de sulfite cuivreux ammoniacal sur une solution ammoniacale d'azotate d'argent. Le métal a été affiné à deux reprises au chalumeau aérhydrique dans un creuset de chaux du marbre et refroidi dans le dard rendu réducteur;

2° De deux disques d'argent provenant de la frappe de culots du métal préparé, en 1863, par l'action, à 70°, d'une solution de sulfite cuivreux ammoniacal sur une solution ammoniacale d'azotate d'argent. Le métal a été affiné au chalumeau oxhydrique dans un creuset de chaux du marbre, et refroidi dans le dard rendu réducteur.

	gr
a. Poids de la nacelle de porcelaine.	39.74400
b. Poids de la nacelle et de l'argent.	333.49100
c. Poids de l'argent	293.74700
d. Poids de la nacelle et de l'argent chauffés, pendant sept heures, entre le rouge naissant et le rouge sombre, dans le vide et refroidis ensuite dans le vide	333.47500
e. Poids de la nacelle, après en avoir retiré l'argent . .	39.74400
f. Poids de l'argent	293.73100
D'où une perte de poids de l'argent de	0.01600

Un kilogramme de métal perd 54 milligrammes. Cette perte se compose

des gaz contenus dans les culots et les disques, et de l'argent volatilisé. Les quatre disques présentaient des soufflures, tant sur leur tranche que sur leurs faces, et étaient outre mamelonnés.

V

La charge de la nacelle de porcelaine était formée :

1° De deux barreaux et d'une lame d'argent. Le métal a été préparé en 1858 par feu von Liebig, lors d'un séjour momentané de l'un de nous à Munich. Dans les *Recherches sur les rapports réciproques des poids atomiques* se trouvent exposée la méthode employée par l'illustre chimiste allemand pour l'obtention du métal et l'usage qui en a été fait, par l'un de nous, pour la détermination du rapport proportionnel entre l'argent et le chlorure de potassium et le chlorure de sodium. Nous nous bornerons à dire ici que cette méthode consiste à réduire, *à froid,* par une solution de sucre de lait pur, une dissolution ammoniacale et concentrée d'azotate d'argent pur additionnée d'hydroxyde de potassium pur jusqu'à précipitation d'argent fulminant. Von Liebig a fondu l'argent précipité, lavé à l'eau ammoniacale et séché avec du borax, et il a coulé le métal dans une lingotière de fer huilée. Le lingot a été rougi, par nous, au chalumeau oxycarbohydrique et maintenu incandescent tant qu'il a coloré le dard en jaune. Ce résultat ne s'est réalisé que très lentement. Le lingot a été divisé en trois barreaux ; l'un d'eux a été laminé à l'aide d'un laminoir d'acier huilé, jusqu'à l'épaisseur d'un demi-millimètre. Les deux barreaux et la lame ainsi obtenus ont été traités successivement à l'acide chlorhydrique concentré et bouillant, à l'eau pure, à l'eau ammoniacale, et enfin rougis au dard du chalumeau aérhydrique ;

2° De deux culots d'argent provenant de la réduction à 70° d'une solution ammoniacale d'azotate d'argent par du sulfite cuivreux ammoniacal. Le

métal a été affiné deux fois au chalumeau aérhydrique dans une coupelle de phosphate basique de calcium pur, et refroidi dans le dard aérhydrique rendu réducteur.

	gr
a. Poids de la nacelle de porcelaine	50.44400
b. Poids de la nacelle et de l'argent.	214.46000
c. Poids de l'argent	164.01600
d. Poids de la nacelle et de l'argent chauffés, pendant six heures, au rouge sombre dans le vide et refroidis dans le vide.	214.45100
e. Poids de la nacelle, après en avoir retiré l'argent . . .	50.44400
f. Perte de poids de l'argent	0.00900

D'où il résulte qu'un kilogramme d'argent perd 54 milligrammes. Cette perte est due, pour la majeure partie, à la volatilisation du métal. En effet, les barreaux et la lame n'ont présenté aucune soufflure.

VI

La charge de la nacelle de porcelaine était formée :

1° D'un grand disque provenant de la frappe d'un culot d'argent préparé par feu Rommelaere et fondu par lui dans un flux de chlorure de calcium pur (voir la notice n° I, page 16). Avant d'être soumis à la compression et à la frappe, le culot a été *partiellement* refondu au chalumeau aérhydrique, rendu fortement réducteur, pour éliminer autant que possible les bulles closes qu'il avait montrées à l'essai;

2° D'un culot et de deux disques du même métal. Les deux disques proviennent de la frappe de culots obtenus par la refonte au chalumeau aérhydrique de barreaux prélevés sur la latte du poids de 2,875 grammes, coulée en 1861. Les culots ont servi à l'expérience n° VI de la notice

n° XIII. Ils avaient donc été déjà chauffés dans le vide. Mais ayant été obligés de les rougir à l'air après le traitement qu'ils ont subi pour les mettre en état, nous avons jugé nécessaire de les soumettre une seconde fois au rouge sombre dans le vide.

	gr
a. Poids de la nacelle de porcelaine.	39.44400
b. Poids de la nacelle et de l'argent.	410.25400
c. Poids de l'argent	370.51000
d. Poids de la nacelle et de l'argent, après sept heures de chauffe entre le rouge naissant et le rouge sombre, et refroidissement dans le vide	410.25100
e. Poids de la nacelle après l'enlèvement de l'argent . .	39.44400
f. Perte de poids de l'argent	0.00300

D'où il résulte qu'un kilogramme d'argent perd 8 milligrammes.

Après avoir été chauffé dans le vide, le grand disque du 1° présente sur la tranche et sur ses faces quelques petites soufflures. Les deux autres disques en sont dépourvus. Il est donc très probable que la perte de poids subie provient *exclusivement* du grand disque dont le poids est 163^{gr}170. Dans cette hypothèse, le kilogramme de ce métal contient 18^{mg}4 de gaz.

VII

La charge de la nacelle de porcelaine se composait d'un fort disque divisé en deux, à l'aide d'un ciseau d'acier trempé dur, et soigneusement décapé ensuite. Le disque provient de la compression suivie de la frappe d'un culot d'argent obtenu en fondant, sous un flux de chlorure de calcium pur, de l'argent pulvérulent. La préparation de ce culot est décrite dans la notice n° I, pages 17 et suivantes, et sa mise en état est exposée page 126 de la présente notice.

	gr
a. Poids de la nacelle de porcelaine.	36.55700
b. Poids de la nacelle et de l'argent	426.95800
c. Poids de l'argent	390.40100
d. Poids de la nacelle et de l'argent, après sept heures de chauffe dans le vide, entre le rouge naissant et le rouge sombre, et refroidissement dans le vide	426.95100
e. Poids de la nacelle après en avoir retiré l'argent. . .	36.56200
f. Poids de la nacelle traitée à chaud par de l'acide azotique dilué, lavée à l'eau, séchée à 190° et refroidie	36.55700
D'où perte de poids de l'argent	0.01200

Cette perte se compose :

a. De gaz avec traces de métal	0.00700
b. D'*oxychlorure de calcium,* abandonné par le métal . .	0.00500

D'après cela, 1 kilogramme d'argent fondu sous un flux de chlorure de calcium perd, au rouge sombre, $17^{mg}9$ de gaz dans le vide, et abandonne, dans les mêmes conditions, $12^{mg}8$ d'*oxychlorure de calcium.* Le disque provenant de la frappe d'un culot fondu par feu Rommelaere dans un flux de chlorure de calcium a abandonné, dans le vide, 18 milligrammes de gaz. L'argent fondu sous un flux de chlorure de calcium doit donc donner, à l'analyse prismatique, le spectre du calcium venant s'ajouter au spectre de l'argent.

V. *De la mesure du poids spécifique de l'argent.* — Nous avons déterminé le poids spécifique de l'argent dans de l'eau contenue dans la cucurbite d'une grande cornue de platine, et qui avait bouilli en contact avec l'argent.

Nous avons constaté avec certitude que pour avoir une mesure exacte du poids spécifique du métal, il est indispensable de maintenir ce métal pendant vingt à trente minutes au sein de l'eau en ébullition, *à la pression*

ordinaire, et de soumettre ensuite le tout dans le vide, si le métal est sous forme de culots renfermant des cavernes en communication avec l'air extérieur par de petits pertuis.

A cet effet, nous avons pris les dispositions suivantes : Nous avons commencé par établir dans le meuble sur lequel repose la cage de la balance de précision devant servir à la pesée, *à une hauteur convenable,* un trépied mobile, portant un triangle métallique servant de support, dans *une position invariable,* à la cucurbite de platine remplie complètement d'eau à la température de l'air ambiant. Au sein de l'eau flottait librement une corbeille d'argent très légère et de capacité convenable [1], suspendue à un fil mince de platine terminé par un anneau destiné à être attaché au crochet d'une tige vissée au plateau de la balance. La longueur du fil mince de platine était de 15 centimètres, dont 5 plongeaient dans l'eau lorsque la corbeille était suspendue et 10 restaient au dehors. Sur les bords dressés du vase de platine, nous avons déposé un plan de verre percé par le milieu d'une ouverture de 2 centimètres environ de diamètre, par le centre de laquelle nous avons fait passer le fil de platine tenant la corbeille d'argent librement suspendue et devant être attaché par son anneau terminal au crochet de la tige vissée au plateau de la balance.

Après avoir introduit, par l'ouverture du plan de verre, de l'eau jusqu'à faire toucher ce liquide aux trois quarts, au moins, de la surface inférieure du plan, nous avons amené tout le système dans la position horizontale, ce dont nous nous sommes assuré à l'aide d'un niveau d'eau. Nous avons ainsi réalisé la constance de la hauteur du niveau de l'eau au centre de la cucurbite.

Le vase rempli d'eau étant ainsi disposé, nous avons mis dans une capsule de platine, placée sur le plateau de la balance auquel était suspendue, dans l'eau, la corbeille, l'argent dont nous voulions mesurer le poids spécifique,

[1] Le poids de la corbeille d'argent et de sa suspension était de 40 grammes environ. Son volume à 15° est $3^{cm3}828$.

et nous avons posé sur l'autre plateau de la balance des poids de laiton, jusqu'à ce que l'équilibre fût établi, en ayant soin d'empêcher, pendant la pesée, que le fil sorte trop de l'eau ou y pénètre trop. A cet effet, nous nous sommes arrangés de manière que l'oscillation de l'aiguille de la balance s'effectuât de deux divisions au plus autour du zéro de son limbe divisé. L'équilibre étant établi, nous avons noté la hauteur du baromètre et la température, puis l'état hygrométrique et la température de l'air de la cage de la balance, enfin la température de l'eau dans laquelle flotte la corbeille.

Cela étant fait, nous avons retiré l'argent de la capsule de platine placée sur le plateau de la balance, et nous y avons substitué des poids *étalons* de platine jusqu'à ce que l'équilibre fût rétabli. Au même moment, nous avons vérifié l'état hygrométrique et la température de l'air de la cage de la balance, ainsi que la hauteur barométrique. Nous avons constaté toujours la parfaite concordance de ces données avec celles obtenues en premier lieu.

On sait que les pesées hydrostatiques ne présentent pas le degré de précision des pesées faites dans l'air. Toutefois, la diminution de sensibilité d'une balance au plateau de laquelle pend un corps librement suspendu dans l'eau, dépend beaucoup de sa construction. La balance employée nous a permis de répondre du *demi-milligramme,* la corbeille vide ou contenant l'argent flottant librement dans l'eau, bien entendu *lorsque l'équilibre de température de l'eau dans la cucurbite et de l'air ambiant était réalisé.*

La pesée de l'argent dans l'air étant effectuée, *tout en laissant les plateaux de la balance chargés de leur poids,* nous avons décroché le fil de platine et laissé descendre la corbeille d'argent au fond de la cucurbite. Nous avons retiré celle-ci du meuble et, après avoir enlevé le disque de verre troué et soustrait une partie de l'eau, en soulevant convenablement la corbeille, nous y avons placé l'argent devant être pesé dans l'eau. Nous avons passé une tige de verre dans l'anneau terminal du fil de platine et nous avons placé la tige sur les bords de la cucurbite. Dans cet état, nous avons déposé

celle-ci sur un triangle reposant sur un trépied, et nous avons amené l'eau en ébullition ; celle-ci a été entretenue pendant une demi-heure, en ayant soin de remplacer le liquide évaporé de manière à maintenir le volume constant.

L'expérience enseigne rapidement quand l'air adhérent à la surface est entraîné par la vapeur d'eau. Lorsque nous avons jugé ce résultat atteint — et souvent il l'est au bout de vingt minutes d'une douce ébullition — nous avons porté la cucurbite sur un triangle déposé au fond d'un grand vase de porcelaine rempli d'eau froide, jusqu'à la hauteur de l'eau dans l'intérieur de la cucurbite, et continuellement renouvelée, afin d'opérer un refroidissement aussi rapide que possible. Lorsque l'eau de la cucurbite était presque refroidie, nous y avons introduit un thermomètre servant à la fois d'agitateur, pour mêler les différentes couches d'eau, et d'indicateur de la température moyenne. Nous avons amené l'abaissement jusqu'à *un* degré environ *au-dessous* de la température de l'enceinte où la pesée dans l'eau devait s'exécuter. Ce résultat étant atteint, nous avons retiré la cucurbite du refroidissoir, et après l'avoir rapidement essuyée, nous l'avons portée sur le triangle placé sur le trépied installé dans le meuble supportant la balance. Après avoir passé l'anneau terminal du fil de platine au travers du plan de l'ouverture pratiquée dans le plan de verre, et placé ensuite le plan sur la cucurbite, nous avons attaché l'anneau suspenseur de la corbeille au crochet de la tige vissée au plateau de la balance.

Par l'ouverture pratiquée dans le plan de verre, nous avons ajouté de l'eau dans la cucurbite, de manière à amener le contact avec les trois quarts de la surface du plan, et, en nous aidant d'un niveau d'eau, nous avons mis le plan et tout le système dans l'horizontale. Grâce à la simplicité des dispositions prises, nous avons réalisé en peu d'instants les conditions dans lesquelles se trouvait la corbeille dans l'eau, lorsqu'elle était vide d'argent.

En déchargeant successivement le plateau de la balance des poids de platine déposés en remplacement de l'argent enlevé, les poids de platine restant pour rétablir l'équilibre représentent la perte de poids dans l'eau,

éprouvée par l'argent mis en œuvre, dans les conditions de *pression,* de *température* et d'*état hygrométrique de l'air,* et de la *température de l'eau* que nous avons déterminée avec soin au moment de l'expérience.

La salle des balances étant située au nord et personne de nous n'y pénétrant que pour effectuer les pesées et les observations hygrométriques, thermométriques et barométriques, les conditions de l'air et de l'eau sont généralement restées les mêmes pour la pesée de l'argent dans l'*air* et dans l'*eau.*

Les pesées ont été réduites au vide et à la température zéro pour l'argent et à 4° pour l'eau par le calcul. Dans une annexe, nous donnons tous les éléments qui nous ont servi pour le calcul du poids spécifique que nous avons obtenu pour l'argent dans les différents états et conditions.

En suivant la méthode exposée ci-dessus, l'erreur commise dans l'opération ne dépasse pas ± 0.002, soit deux unités dans la troisième décimale pour un poids de métal de 100 grammes.

Le résultat obtenu ne doit être considéré comme donnant le poids spécifique réel de l'argent que si le métal mis en expérience ne présente aucune cavité en communication avec des pertuis, *très étroits,* avec l'air extérieur. Lorsqu'il existe des cavernes communiquant avec l'extérieur, comme c'est souvent le cas pour des culots d'argent fondus au chalumeau et refroidis dans le dard, la méthode doit être complétée pour donner des résultats exacts. Dans ce cas, il est indispensable de porter la cucurbite avec l'*eau bouillie, mais refroidie,* contenant l'argent, sous une cloche dans laquelle on fait le vide à l'aide d'une trompe à eau. Quand la tension de l'air sous la cloche est suffisamment diminuée, on voit des bulles gazeuses sortir des pertuis des culots, tandis que de la surface du métal il ne s'élève aucune trace de gaz. Pour être certain d'avoir remplacé par de l'eau l'air contenu dans les cavernes, nous avons laissé rentrer l'air sous la cloche et nous avons opéré une seconde fois le vide aussi avant que possible. Nous avons porté ensuite, directement, la cucurbite sous la balance et nous avons pro-

cédé à la pesée hydrostatique en suivant toutes les dispositions indiquées ci-dessus et notamment celles relatives à l'identité de la température de l'eau dans la cucurbite, la corbeille étant vide, et la corbeille contenant l'argent. Ce procédé nous a donné des résultats constants.

L'expérience, suffisamment répétée, nous a prouvé que la méthode consistant à soumettre simplement *à froid,* au vide, l'argent recouvert d'eau et en effectuer ensuite la pesée hydrostatique, conduit à des résultats inexacts. Quel que soit l'état du métal, barreau, lame, culot, etc., il est indispensable, pour avoir une mesure exacte de son poids spécifique, de le tenir une demi-heure dans de l'eau en ébullition, et, lorsqu'il s'agit de culots, de grains et de grenailles, de les exposer dans le vide, sous l'eau bouillie et refroidie, ainsi que nous l'avons exposé ci-dessus.

Le procédé dit *du flacon* fournit également des résultats inexacts, lors même qu'on fait bouillir l'eau contenant l'argent et qu'on porte ensuite le flacon sous une cloche dans laquelle on fait le vide. Nous avons constaté que dans cette méthode l'erreur provient principalement de la difficulté de réaliser, dans l'expérience, l'égalité de la température d'un grand flacon à densité, plein d'eau, et du même flacon contenant l'argent et l'eau. Vingt-quatre heures de séjour dans la cage de la balance n'ont pas suffi pour réaliser l'égalité de température de l'eau du flacon et de l'air de la cage. Or, l'erreur sur le poids de l'eau se porte, dans cette méthode, sur la perte de poids dans l'eau.

Pendant le long travail que nous avons exécuté pour mesurer le poids spécifique d'un grand nombre d'échantillons d'argent, sous des conditions et des états différents, nous avons constaté constamment que l'eau, après avoir bouilli à deux et, au plus, à trois reprises en contact de l'argent absolument pur, devenait trouble et blanchâtre en se refroidissant, pour reprendre sa limpidité par une élévation de la température. Le liquide limpide ou trouble offre une saveur métallique prononcée, et contient, comme nous nous en sommes assurés, de l'argent *dissous.*

Dans une notice spéciale, nous ferons l'exposé de l'étude à laquelle nous nous sommes livrés pour élucider ce fait.

Il nous reste à donner le résultat des déterminations du poids spécifique de l'argent sous différents états et conditions.

DES RÉSULTATS OBTENUS [1]

I

ARGENT EN BARREAUX, EN BLOCS, EN DISQUES ET EN LAMES.

La latte d'argent du poids de 2,875 grammes, coulée en 1861, dont la préparation a été décrite pages 449 et 450 des *Nouvelles recherches sur les lois des proportions chimiques*, a été divisée au ciseau d'acier trempé dur et poli, en trois parties égales, et chacune de ces parties a été coupée, à son tour, en deux, dans le sens de la longueur, de manière à représenter, le *premier tiers*, le métal du bout opposé à la coulée, le *deuxième tiers*, le métal du milieu de la latte, et le *troisième tiers*, le bout de la coulée.

Ces barres ont été subdivisées ensuite en petits barreaux et en blocs, ceux-ci à peu près carrés, lesquels, après décapage et chauffage au chalumeau aérhydrique près de leur point de fusion, pour chasser l'alcali retenu par l'argent, ont été conservés dans *trois flacons bouchés à l'émeri et étiquetés*.

1° *a) Quatre petits barreaux prélevés au bout de la latte opposée à la coulée.* Le métal, après avoir été exposé successivement à l'action de l'hydrogène

[1] Les notes manuscrites laissées par Stas ne comprenaient, à partir d'ici, que l'indication des données numériques relatives à la détermination des poids spécifiques des divers échantillons d'argent. Aucun calcul ne se trouvait exécuté pour ramener les poids spécifiques au vide et au maximum de densité de l'eau; les conclusions à tirer des résultats des déterminations faisaient défaut. Nous avons donc essayé de combler cette lacune, en nous abstenant, bien entendu, de toute réflexion ne se dégageant pas immédiatement des résultats numériques. En procédant de la sorte, ce mémoire sur l'argent n'apparaîtra pas avec les conséquences que le Maître en aurait indubitablement tirées; mais nous avons cru que

et au vide à la température du rouge sombre (voir aux pages 61 et 102), a été rougi en présence de l'air pour sa mise en état.

Poids des quatre barreaux dans l'air	155gr455
Perte de poids dans l'eau	14gr875
Température de l'eau	20° 5
Baromètre réduit à 0°	0m 7687
Température de l'air de la balance	20° 0
Point de rosée de l'air de la balance	16° 0

$D_0 = 10.4323$ $V_0 = 95^{cc}856$

b) Des quatre barreaux employés ci-dessus, trois barreaux ont été pré-

nous n'avions pas qualité pour achever son travail dans l'acception complète du mot, et nous avons pensé bien faire en ne nous aventurant pas dans des considérations auxquelles il était possible que Stas n'eût pas souscrit.

Nous pensons devoir faire connaître, tout d'abord, la voie que nous avons suivie pour le calcul des poids spécifiques, afin de permettre le contrôle de nos résultats.

Nous nous sommes servi de la formule :

$$d = \frac{m}{w}(Q - \lambda) + \lambda,$$

(Voir le *Guide de physique pratique* de Kohlrausch, traduction de MM. Thoulet et Lagarde, p. 48.

pour réduire la pesée à l'eau à 4° et au vide.

$\frac{m}{w}$ est le poids spécifique brut, non corrigé.

Q est la densité de l'eau ayant servi à l'observation; elle a été calculée, pour chaque dixième de degré de température, par interpolation, au moyen de la table donnée par Volkmann, d'après Hagen, Matthiesen, Pierre, Kopp et Jolly, telle qu'elle figure dans les *Phys. Chem. Tabellen* de Landolt et Börnstein, p. 33.

λ est la densité de l'air au moment de la pesée dans l'eau.

Pour la déterminer, nous avons pris, dans la table figurant page 41 du recueil précité, la tension de la vapeur d'eau correspondant au point de rosée de l'air de la balance; les trois huitièmes de cette valeur ont été soustraits de la hauteur barométrique pour rapporter le poids de la vapeur d'eau au poids de l'air; ensuite, on a calculé λ à l'aide de la formule :

$$\lambda = \frac{0.001293}{1 + 0.00367\,t} \cdot \frac{h}{760}.$$

La valeur de d, obtenue au moyen de ces données, exprime le poids spécifique de l'argent ramené au vide et à la densité 1 de l'eau à 4°, mais pour la température qu'avait le métal au moment de sa pesée dans l'eau.

Pour réduire la valeur de d à 0°, on l'a multipliée par le binôme de dilatation cubique de l'argent, donné par Fizeau.

$$1 + 0.00005763\,t,$$

Les calculs ont été répétés deux fois au moyen de l'arithmomètre de Thomas. (W. Spring.)

levés, et ces trois barres ont été exposées au vide; le quatrième barreau a été laminé pour déterminer le titre de l'argent, ainsi qu'il est dit dans la notice intitulée : *Titre de l'argent de différentes provenances.* Les trois barreaux chauffés dans le vide ont fourni les résultats suivants :

Poids de l'argent dans l'air.	144gr277
Perte de poids dans l'eau	10gr920
Température de l'eau	21° 4
Baromètre réduit à 0°	0m 76216
Température de l'air de la balance	15° 0
Point de rosée de l'air de la balance	11° 2

$D_0 = 10.4448$ $V_0 = 95^{cc}741$

2° *a*) Cinq blocs de 25 millimètres environ de côté et de 11 millimètres d'épaisseur, prélevés sur le deuxième tiers, soit sur le *milieu* de la latte, après avoir été rougis au chalumeau aérhydrique tant que la flamme a fourni, à l'analyse prismatique, le spectre sodique et potassique, ont donné les résultats suivants :

Poids dans l'air des cinq blocs	187gr404
Perte de poids dans l'eau	17gr887
Température de l'eau	17° 6
Baromètre réduit à 0°	9m 75865
Température de l'air de la balance	16° 0
Point de rosée de l'air de la balance	11° 1

$D_0 = 10.4624$ $V_0 = 95^{cc}581$

b) Les cinq blocs ci-dessus furent introduits successivement dans un coin envirolé de 34 millimètres de diamètre intérieur, et comprimés jusqu'à ce que le métal, en s'affaissant et en s'étendant, eût couvert complètement les surfaces du coin. L'argent comprimé fut soumis ensuite à la frappe. Nous avons obtenu ainsi cinq disques de 34 millimètres de diamètre sur 3 millimètres d'épaisseur. Après le décapage des disques, on en prit trois au hasard pour en mesurer le poids spécifique, qui fournit les résultats suivants :

Poids dans l'air des trois disques	110gr367
Perte de poids dans l'eau	10gr497
Température de l'eau	15° 4
Baromètre réduit à 4°	0m75415
Température de l'air de la balance.	14° 5
Point de rosée de l'air de la balance	10° 6

$D_0 = 10.5023$ $V_0 = 95^{cc}218$

c) Les trois disques précédents, recuits au rouge sombre, montrèrent de *très* légères soufflures. Après le recuit et l'aplatissement des soufflures au pilon d'agathe, les disques ont fourni, à la mesure de leur poids spécifique, les résultats suivants :

Poids dans l'air des trois disques recuits. . . .	110gr365
Perte de poids dans l'eau	10gr507
Température dans l'eau.	17° 8
Baromètre réduit à 0°	0m7539
Température de l'air de la balance	17° 0
Point de rosée de l'air de la balance	12° 9

$D_0 = 10.4894$ $V_0 = 95^{cc}334$

d) Les trois disques précédents, après avoir été soumis à une seconde frappe dans un coin envirolé de 36 millimètres de diamètre, suivie d'un décapage, donnèrent les résultats suivants :

Poids des trois disques dans l'air	110gr360
Perte de poids dans l'eau *non bouillie*	10gr490
Température de l'eau non bouillie.	15° 2
Perte de poids dans l'eau après une ébullition de 30 minutes	10gr487
Température de l'eau bouillie	16° 4
Baromètre réduit à 0°	0m75703
Température de l'air de la balance.	15° 0
Point de rosée de l'air de la balance	11° 5

$D_0 = \begin{cases} 10.5104 \text{ (bouillie)} \\ 10.5088 \text{ (non bouillie)} \end{cases}$ $V_0 = \begin{cases} 95^{cc}144 \\ 95^{cc}158 \end{cases}$

e) Les trois disques précédents furent chauffés pendant six heures et

demie dans le vide, entre le rouge naissant et le rouge sombre; après refroidissement dans le vide, ils donnèrent les résultats suivants :

Poids des disques dans l'air.	110gr359
Perte de poids dans l'eau	10gr499
Température de l'eau	17° 0
Baromètre réduit à 0°	0m76584
Température de l'air de la balance	17° 5
Point de rosée de l'air de la balance	13° 2
$D_0 = 10.4977$	$V_0 = 95^{cc}259$

3° *a*. Trois barreaux d'argent prélevés sur le bout de la latte de 2,875 grammes du côté de la coulée. Les barreaux avaient été exposés successivement *au rouge sombre,* à l'action de l'*hydrogène*, de l'*air* et du vide (voir aux pages 57 et suivantes); après leur mise en état, ils ont fourni les résultats suivants :

Poids des trois barreaux dans l'air	106gr590
Perte de poids dans l'eau	10gr087
Température de l'eau	16° 6
Baromètre réduit à 0°	0m76264
Température de l'air de la balance	16° 0
Point de rosée de l'air de la balance	12° 7
$D_0 = 10.5537$	$V_0 = 94^{cc}753$

b. Les trois barreaux précédents furent soumis au laminage entre des cylindres d'acier trempé dur, polis et huilés. Les lames obtenues, d'un demi-millimètre environ d'épaisseur, furent lavées successivement à l'alcool bouillant, puis décapées à l'acide chlorhydrique dilué, et finalement lavées à l'ammoniaque et à l'eau. Par réflexion, elles émirent une lumière d'un jaune verdâtre. Sans être recuites, elles donnèrent les résultats suivants :

Poids des lames dans l'air	91gr677
Perte de poids dans l'eau	8gr7315
Température de l'eau	15° 9
Baromètre réduit à 0°	0m75037
Température de l'air de la balance.	17° 0
Point de rosée de l'air de la balance	12° 7
$D_0 = 10.4870$	$V_0 = 95^{cc}356$

c. Soumises au recuit à la température rouge sombre, les lames précédentes étaient devenues d'un blanc mat et couvertes d'un givre strié dans le sens du laminage. Au microscope, ce givre avait l'aspect mamelonné. Elles fournirent les résultats suivants :

Poids des lames dans l'air	$91^{gr}659$
Perte de poids dans l'eau	$8^{gr}7225$
Température de l'eau	15° 2
Baromètre réduit à 0°	$0^{m}75298$
Température de l'air de la balance	16° 0
Point de rosée de l'air de la balance	12° 3

$D_0 = 10.4968$ $V_0 = 95^{cc}267$

4° Argent distillé en 1861. Le métal condensé a été refroidi et solidifié dans un courant d'hydrogène. Le petit lingot obtenu a été débité en petits blocs qui, à l'essai au chalumeau aérhydrique, se sont montrés privés de bulles gazeuses. Une partie du métal a servi de type pour le titre de l'argent de différentes provenances. A la mesure du poids spécifique, les petits blocs fournirent les résultats suivants :

Poids des petits blocs dans l'air	$13^{gr}8540$
Perte de poids dans l'eau	$1^{gr}3120$
Température de l'eau	17° 0
Baromètre réduit à 0°	$0^{m}76675$
Température de l'air de la balance	18° 0
Point de rosée de l'air de la balance	12° 29

$D_0 = 10.5457$ $V_0 = 94^{cc}825$

5° *a.* Argent en barreaux, préparé en 1858 par von Liebig :

Poids des deux barreaux dans l'air	$79^{gr}012$
Perte de poids dans l'eau	$7^{gr}522$
Température de l'eau	14° 8
Baromètre réduit à 0°	$0^{m}75316$
Température de l'air de la balance	16° 0
Point de rosée de l'air de la balance	13° 27

$D_0 = 10.4929$ $V_0 = 95^{cc}302$

b. Les deux barreaux précédents, ainsi qu'une lame du même métal, ont

été chauffés, au rouge sombre, dans le *vide*. A la mesure du poids spécifique, le métal a fourni les résultats suivants :

Poids des deux barreaux et de la lame dans l'air .	90gr310
Perte de poids dans l'eau.	8gr605
Température de l'eau	16° 6
Baromètre réduit à 0°.	0m76350
Température de l'air de la balance.	20° 0
Point de rosée de l'air de la balance	16° 1

$D_0 = 10.4820$ $V_0 = 95^{cc}402$

6° *a*. Argent en barreaux provenant de la latte du poids de 1,500 grammes dont la préparation et le traitement ont été décrits au 4° de la notice n° XII. Les barreaux ont été exposés dans le vide successivement au rouge sombre et au rouge vif (voir le n° XIII du tableau des expériences); à la mesure du poids spécifique, exécutée par Rommelaere, ils ont fourni les résultats suivants :

Poids des barreaux dans l'air	229gr336
Perte de poids dans l'eau	21gr721
Température de l'eau	14° 3
Baromètre réduit à 0°	0m75753
Température de l'air de la balance	17° 1
Point de rosée de l'air de la balance	13° 9

$D_0 = 10.5474$ $V_0 = 94^{cc}810$

b. Les barreaux précédents ont été soumis au laminage et ramenés, sans recuit, à 1/3 de millimètre d'épaisseur. Les lames obtenues, après avoir été lavées à l'alcool bouillant, ont été mises en digestion, pendant vingt-quatre heures, dans de l'eau acidulée par 5 p. c. d'acide chlorhydrique, puis dans de l'eau ammoniacale, enfin dans de l'eau pure. Séchées à 100° et refroidies, elles ont donné à la mesure de leur poids spécifique, effectuée par feu Rommelaere, les résultats suivants :

Poids des lames dans l'air	228gr043
Perte de poids dans l'eau	21gr712
Température de l'eau	13° 0
Perte de poids dans l'eau, le lendemain	21gr713
Température de l'eau	13° 6
Baromètre réduit à 0°	0m75943
Température de l'air de la balance	16° 0
Point de rosée de l'air de la balance	11° 9

$D_0 = 10.4933$ $V_0 = 95^{cc}290$

II

ARGENT EN GRAINS ET EN GRENAILLES.

a. L'argent en grains et en grenailles, après avoir été mis en état, a été chauffé, au rouge sombre, dans un creuset d'argent et refroidi ensuite à l'air sec. Une partie de tout l'échantillon, prise au hasard, a donné, à la mesure du poids spécifique, les résultats suivants :

Poids des grains et grenailles dans l'air	$101^{gr}417$
Perte de poids dans l'eau	$9^{gr}826$
Température de l'eau	21° 9
Baromètre réduit à 0°	$0^{m}76869$
Température de l'air de la balance	20° 0
Point de rosée de l'air de la balance	16° 4

$D_0 = 10.3007$ $V_0 = 97^{cc}081$

b. Une autre partie de tout l'échantillon, prise au hasard, après avoir été chauffée *dans le vide,* ainsi qu'il est dit page 152, a donné, à la mesure du poids spécifique, les résultats suivants :

Poids dans l'air des grains et des grenailles. . .	$168^{gr}142$
Perte de poids dans l'eau	$16^{gr}302$
Température de l'eau	12° 0
Baromètre réduit à 0°	$0^{m}77063$
Température de l'air de la balance	14° 0
Point de rosée de l'air de la balance	10° 6

$D_0 = 10.3050$ $V_0 = 97^{cc}041$

L'expérience étant terminée, on a placé la chaudière avec l'eau et la corbeille contenant l'argent, sous une grande cloche, dans laquelle on a fait le vide. Lorsque les grains et grenailles eurent cessé de laisser échapper du gaz par les pertuis, on a porté de nouveau l'eau à l'ébullition à la pression de l'atmosphère. Après avoir maintenu l'ébullition pendant quinze minutes, on a refroidi le vase et l'on a procédé à une nouvelle pesée hydrostatique, qui a fourni les résultats suivants :

Poids dans l'air des grains et des grenailles . .	168gr142
Perte de poids dans l'eau . . . . . :	16gr294
Température de l'eau	21° 0
Baromètre réduit à 0°	0m77063
Température de l'air de la balance	14° 0
Point de rosée de l'air de la balance	10° 6

$D_0 = 10.3100$ $V_0 = 96^{cc}993$

c. Une partie, prise au hasard, des grains et grenailles a été *chauffée au rouge sombre dans l'hydrogène.* Le métal était d'un blanc éblouissant, par rapport au même métal non chauffé dans l'hydrogène. A la mesure du poids spécifique, on a obtenu les résultats suivants :

Poids des grains et grenailles dans l'air	104gr483
Perte de poids dans l'eau	10gr108
Température de l'eau	19° 6
Baromètre réduit à 0°	0m76690
Température de l'air de la balance	18° 5
Point de rosée de l'air de la balance	14° 9

$D_0 = 10.3197$ $V_0 = 96^{cc}902$

III

CULOTS D'ARGENT FONDUS AU CHALUMEAU DANS UNE COUPELLE DE PHOSPHATE BASIQUE DE CALCIUM, ET DISQUES PROVENANT DE LA FRAPPE DE CES CULOTS.

1° Trois culots provenant de l'argent, réduit à 80°, d'une solution ammoniacale d'azotate d'argent par une solution ammoniacale de sulfite cuivreux, fondu ensuite dans une coupelle de phosphate et refroidi dans le dard du chalumeau rendu réducteur. A la mesure du poids spécifique, les culots ont donné les résultats suivants :

Poids des trois culots dans l'air	114gr170
Perte de poids dans l'eau	11gr170
Température de l'eau	19° 4
Baromètre réduit à 0°	0m76035
Température de l'air de la balance	19° 0
Point de rosée de l'air de la balance	15° 8

$D_0 = 10.2048$ $V_0 = 97^{cc}993$

2° *a*. Cinq culots d'argent réduit *à froid* par un mélange d'une solution ammoniacale d'azotate d'argent et de solutions ammoniacales de sulfate cuivrique et de sulfite d'ammonium, fondu ensuite dans une coupelle de phosphate basique de calcium au dard du chalumeau aérhydrique et refroidi dans le dard rendu réducteur. Les culots étaient de forme lenticulaire; ils avaient de 34 à 36 millimètres de diamètre et de 12 à 14 millimètres de hauteur. A la mesure du poids spécifique, ils ont fourni les résultats suivants :

Poids dans l'air des cinq culots	290gr292
Perte de poids dans l'eau	28gr450
Température de l'eau	19° 0
Baromètre réduit à 0°	0m760
Température de l'air dans la balance.	18° 0
Point de rosée de l'air de la balance	14° 7

$D_0 = 10.18788$ $V_0 = 98^{cc}156$

b. Deux des cinq culots précédents, pris au hasard, soumis à la compression suivie de la frappe dans un coin de 37 millimètres de diamètre, ont fourni des disques de 8 à 9 millimètres de hauteur. Ces disques, après décapage, ont donné les résultats suivants :

Poids dans l'air des deux disques	132gr295
Perte de poids dans l'eau	12gr599
Température de l'eau	15° 0
Baromètre réduit à 0°	0m75367
Température de l'air dans la balance.	14° 5
Point de rosée de l'air de la balance	11° 1

$D_0 = 10.4890$ $V_0 = 95^{cc}338$

c. Les deux disques précédents, recuits au rouge sombre, ont donné :

Poids dans l'air des deux disques	132gr293
Perte de poids dans l'eau	12gr604
Température de l'eau	17° 2
Baromètre réduit à 0°	0m750
Température de l'air de la balance	16° 5
Point de rosée de l'air de la balance	12° 9

$D_0 = 10.4824$ $V_0 = 95^{cc}398$

d. Les deux disques précédents ont été soumis à quinze coups de balancier, puis au décapage; ils ont donné :

Poids dans l'air des deux disques	132gr2975
Perte de poids dans l'eau	12gr5985
Température de l'eau	12° 4
Baromètre réduit à 0°	0m75416
Température de l'air de la balance	14° 0
Point de rosée de l'air de la balance	10° 8

$D_0 = 10.4837$ $V_0 = 95^{cc}386$

e. Les deux disques précédents, après avoir été chauffés au rouge sombre dans le vide, ont donné :

Poids dans l'air des deux disques	132gr297
Perte de poids dans l'eau	12gr593
Température de l'eau	20° 0
Baromètre réduit à 0°	0m76368
Température de l'air de la balance	17° 0
Point de rosée de l'air de la balance	13° 3

$D_0 = 10.4798$ $V_0 = 95^{cc}421$

f. Trois des cinq disques désignés ci-dessus sous le n° 2, littéra *a*, après avoir été chauffés au rouge sombre dans le vide, ont donné les résultats suivants :

Poids dans l'air des trois disques	157gr995
Perte de poids dans l'eau	15gr458
Température de l'eau.	18° 4
Baromètre réduit à 0°	0m76583
Température de l'air de la balance.	17° 0
Point de rosée de l'air de la balance	13° 3

$D_0 = 10.2059$ $V_0 = 97^{cc}984$

3° *a.* Quatre culots d'argent réduit à 70° en versant, dans une solution ammoniacale d'azotate d'argent, un excès de solution ammoniacale de sulfite cuivreux, fondu par feu Rommelaere dans un creuset de chaux du marbre, au dard du chalumeau aérhydrique, et refroidi dans le dard rendu

réducteur. A la mesure du poids spécifique, les quatre culots ont fourni les résultats suivants :

Poids dans l'air des quatre culots	228gr880
Perte de poids dans l'eau	22gr800
Température de l'eau	20° 0
Baromètre réduit à 0°	0m7668
Température de l'air de la balance.	18° 0
Point de rosée de l'air de la balance	14° 50

$D_0 = 10.0223$ $V_0 = 99^{cc}777$

b. Deux culots pris au hasard sur les quatre culots précédents ont été soumis successivement à la compression suivie de la frappe. Après décapage, ils ont fourni les résultats suivants :

Poids dans l'air des deux culots.	143gr209
Perte de poids dans l'eau	13gr628
Température de l'eau	17° 1
Baromètre réduit à 0°	0m75287
Température de l'air de la balance.	16° 0
Point de rosée de l'air de la balance	12° 6

$D_0 = 10.4950$ $V_0 = 95^{cc}284$

c. Les deux disques précédents ont été soumis au recuit à la température rouge sombre ; l'un des disques présentait, après le recuit, une forte soufflure. Ils ont été chauffés au chalumeau aércarbohydrique jusqu'à la fusion *partielle* de leurs surfaces. A la mesure de leur poids spécifique, ils ont fourni les résultats suivants :

Poids dans l'air des deux disques	143gr197
Perte de poids dans l'eau	13gr770
Température de l'eau	17° 6
Baromètre réduit à 0°	0m7569
Température de l'air de la balance	17° 0
Point de rosée de l'air de la balance	12° 9

$D_0 = 10.3850$ $V_0 = 96^{cc}292$

4° *a*. Trois culots d'argent réduit *à froid* par l'action d'un excès de solution ammoniacale de sulfite cuivreux sur une solution ammoniacale d'azo-

tate d'argent. L'argent précipité a été fondu au chalumeau aércarbohydrique, dans un creuset de chaux du marbre, et refroidi dans le dard rendu réducteur. A mesure du poids spécifique, ils ont fourni les résultats suivants :

Poids dans l'air des trois culots	181gr6445
Perte de poids dans l'eau	18gr3685
Température de l'eau	22° 2
Baromètre réduit à 0°	0m7657
Température de l'air de la balance	20° 0
Point de rosée de l'air de la balance	16° 8

$D_0 = 9.8688$ $V_0 = 101^{cc}329$

b. Deux des trois culots précédents furent soumis à la compression suivie de la frappe. Après décapage, ils ont donné à la mesure de leur poids spécifique les résultats suivants :

Poids dans l'air des deux disques	128gr559
Perte de poids dans l'eau	12gr230
Température de l'eau	16° 8
Baromètre réduit à 0°	0m74893
Température de l'air de la balance	17° 0
Point de rosée de l'air de la balance	13° 25

$D_0 = 10.4985$ $V_0 = 95^{cc}252$

c. Les deux disques précédents furent soumis au recuit à une température rouge sombre; après le recuit, ils présentèrent des soufflures et fournirent à la mesure de leur poids spécifique les résultats suivants :

Poids dans l'air des deux disques	128gr557
Perte de poids dans l'eau	12gr250
Température de l'eau	15° 2
Baromètre réduit à 0°	0m75417
Température de l'air de la balance	14° 0
Point de rosée de l'air de la balance	10° 1

$D_0 = 10.4828$ $V_0 = 95^{cc}395$

d. Les deux disques précédents furent soumis une seconde fois à la frappe et chauffés ensuite, au rouge sombre, dans le vide. Les soufflures,

aplaties par la frappe, se reproduisirent; à la mesure de leur poids spécifique, ils donnèrent les résultats suivants :

Poids dans l'air des deux disques	128gr547
Perte de poids dans l'eau	12gr289
Température de l'eau.	19° 0
Baromètre réduit à 0°	0m76171
Température de l'air de la balance.	18° 0
Point de rosée de l'air de la balance	14° 5

$D_0 = 10.4441$ $V_0 = 95^{cc}748$

IV

CULOTS D'ARGENT FONDU SOUS UN FLUX DE CHLORURE DE CALCIUM.

1° *a*. Le culot d'argent provenait de la fonte de l'argent pulvérulent sous un flux de chlorure de calcium (voir pages 17 à 19). A la mesure du poids spécifique, il a donné les résultats suivants :

Poids du culot dans l'air	390gr4125
Perte de poids dans l'eau	37gr1040
Température de l'eau	19° 0
Baromètre réduit à 0°	0m75165
Température de l'air de la balance	21° 0
Point de rosée de l'air de la balance	18° 0

$D_0 = 10.5061$ $V_0 = 95^{cc}183$

b. Le culot précédent fut soumis à une compression suivie de la frappe qui ramenèrent son diamètre de 60 à 62 millimètres et son épaisseur de 35 à 13.45 millimètres. Le disque, après décapage, fournit, à la mesure de son poids spécifique, les résultats suivants :

Poids dans l'air du disque	390gr412
Perte de poids dans l'eau	37gr105
Température de l'eau	16° 0
Baromètre réduit à 0°	0m76028
Température de l'air de la balance	15° 0
Point de rosée de l'air de la balance	12° 8

$D_0 = 10.5092$ $V_0 = 95^{cc}154$

c. Le disque précédent fut soumis à une deuxième frappe poussée *à outrance* à cause de la dureté présentée par l'argent. Après décapage, le disque donna, à la mesure de son poids spécifique, les résultats suivants :

Poids du disque dans l'air	390gr410
Perte de poids dans l'eau	37gr085
Température de l'eau	18° 6
Baromètre réduit à 0°	0m75666
Température de l'air de la balance	18° 0
Point de rosée de l'air de la balance	15° 7

$D_0 = 10.5117$ $V_0 = 95^{cc}132$

d. Le disque précédent fut recuit avec soin, entre le rouge naissant et le rouge sombre, pour ne pas altérer son poids. A la mesure de son poids spécifique, il donna les résultats suivants :

Poids dans l'air du disque *recuit*	390gr410
Perte de poids dans l'eau	37gr090
Température de l'eau	18° 2
Baromètre réduit à 0°	0m74975
Température de l'air de la balance	18° 5
Point de rosée de l'air de la balance	14° 9

$D_0 = 10.5110$ $V_0 = 95^{cc}138$

e. Le disque recuit fut coupé en deux à l'aide d'un ciseau d'acier trempé dur et poli. Le disque divisé fut, après décapage, soumis au vide à la température rouge sombre. La mesure du poids spécifique donna les résultats suivants :

Poids dans l'air du disque divisé	390gr390
Perte de poids dans l'eau	37gr102
Température de l'eau	13° 6
Baromètre réduit à 0°	0m7685
Température de l'air de la balance	14° 0
Point de rosée de l'air de la balance	9° 2

$D_0 = 10.5116$ $V_0 = 95^{cc}133$

f. Un demi-disque fut soumis au laminage entre des cylindres d'acier poli et huilés, jusqu'à un demi-millimètre d'épaisseur. La lame obtenue

était d'une dureté exceptionnelle; elle fut divisée en fragments de 7 à 8 centimètres de longueur, et les lames furent lavées à l'alcool bouillant dans un appareil à reflux, puis décapées *à froid,* par de l'eau acidulée à l'acide chlorhydrique; enfin, successivement, lavées à l'ammoniaque liquide et à l'eau. Après dessiccation à 100°, les lames donnèrent, à la mesure spécifique de l'argent, les résultats suivants :

Poids des lames dans l'air	176gr547
Perte de poids dans l'eau	16gr782
Température de l'eau	18° 0
Baromètre réduit à 0°	0m7539
Température de l'air de la balance	16° 0
Point de rosée de l'air de la balance	12° 0

$D_0 = 10.5020$ $V_0 = 95^{cc}220$

g. Les lames précédentes, recuites avec soin entre le rouge naissant et le rouge sombre, donnèrent, à la mesure du poids spécifique, les résultats suivants :

Poids des lames dans l'air	176gr545
Perte de poids dans l'eau	16gr776
Température de l'eau	14° 0
Baromètre réduit à 0°	0m76391
Température de l'air de la balance.	17° 0
Point de rosée de l'air de la balance	12° 55

$D_0 = 10.5130$ $V_0 = 95^{cc}120$

2° *a.* Culot provenant de la fonte de l'argent pulvérulent, opérée par feu Rommelaere, sous un flux de chlorure de calcium (voir page 17). Le culot brut de fonte fournit, à la mesure du poids spécifique, les résultats suivants :

Poids du culot dans l'air	163gr426
Perte de poids dans l'eau	15gr606
Température de l'eau	15° 4
Baromètre réduit à 0°	0m75272
Température de l'air de la balance	20° 0
Point de rosée de l'air de la balance	17° 2

$D_0 = 10.5003$ $V_0 = 95^{cc}235$

b. Le culot précédent, soumis à la compression suivie de la frappe,

fournit, après le décapage du disque produit, les données suivantes :

Poids du disque dans l'air	163gr426
Perte de poids dans l'eau	15gr545
Température de l'eau	17° 2
Baromètre réduit à 0°	0m76028
Température de l'air de la balance	15° 7
Point de rosée de l'air de la balance	13° 6

$D_0 = 10.4991$ $V_0 = 95^{cc}246$

c. Le disque précédent, recuit *jusqu'au ramollissement du métal,* donna, à la mesure du poids spécifique, les résultats suivants :

Poids du disque dans l'air	163gr424
Perte de poids dans l'eau	15gr547
Température de l'eau	17° 2
Baromètre réduit à 0°	0m7602
Température de l'air de la balance	15° 0
Point de rosée de l'air de la balance	12° 9

$D_0 = 10.4976$ $V_0 = 95^{cc}259$

d. Le disque précédent, d'un diamètre de 45 millimètres, fut soumis à la compression suivie de la frappe à *outrance* dans un coin de 60 millimètres de diamètre. Après décapage, le disque donna, à la mesure du poids spécifique, les résultats suivants :

Poids du disque dans l'air	163gr183
Perte de poids dans l'eau	15gr508
Température de l'eau	18° 2
Baromètre réduit à 0°	0m7438
Température de l'air de la balance	18° 5
Point de rosée de l'air de la balance	16° 2

$D_0 = 10.5076$ $V_0 = 95^{cc}169$

e. Le disque précédent fut soumis au recuit jusqu'au ramollissement du métal. A la mesure du poids spécifique, il donna les résultats suivants :

Poids du disque dans l'air	163gr179
Perte de poids dans l'eau	15gr505
Température de l'eau	19° 8
Baromètre réduit à 0°	0m7507
Température de l'air de la balance	18° 0
Point de rosée de l'air de la balance	14° 7

$D_0 = 10.5069$ $V_0 = 95^{cc}175$

f. Le disque précédent fut divisé en deux parties à l'aide d'un ciseau d'acier trempé dur et poli, afin de pouvoir entrer librement dans le tube de porcelaine pour y être chauffé, au rouge sombre, dans le vide. Après avoir été exposé pendant six heures dans le vide, il a fourni, à la mesure de son poids spécifique, les résultats suivants :

Poids dans l'air du disque divisé	163gr170
Perte de poids dans l'eau	15gr515
Température de l'eau	17° 8
Baromètre réduit à 0°	0m76463
Température de l'air de la balance	19° 0
Point de rosée de l'air de la balance	16° 2

$D_0 = 10.5023$ $V_0 = 95^{cc}217$

V

CULOTS D'ARGENT FONDU SOUS LE BORAX.

1° Il est dit, page 35, qu'un disque du poids de 250 grammes prélevé sur un culot d'argent du poids de 870 grammes, fondu sous une couche de borax, a été conservé pour la mesure de son poids spécifique. Ce disque ayant été perdu lors de l'incendie du Palais du Midi, nous avons préparé un culot d'argent tronconique en suivant le mode qui avait été pratiqué pour l'obtention du culot tronconique ayant fourni le disque en question. A cet effet, de l'argent pulvérulent réduit du chlorure par le saccharose et l'hydroxyde de sodium, dont le poids spécifique était D_0 10.292 15, fut mêlé à 10 p. c. de son poids de borax desséché et fondu dans un creuset au four Perrot. Après le refroidissement, le creuset fut brisé et le culot, détaché du flux de borax qui était légèrement coloré en jaune, fut maintenu, successivement, dans de l'eau pure, puis dans de l'eau acidulée à l'acide chlorhydrique, enfin dans de l'eau ammoniacale en ébullition dans un vase de platine. La surface du culot décapé était cristallisée à l'égal de l'argent fondu sous un flux de chlorure de calcium. Le culot fut exposé au dard du

chalumeau aércarbohydrique jusqu'à ce que le dard qui, après avoir passé sur le métal chauffé près de son point de fusion, ne se colorât plus en jaune et ne fournît, à l'analyse prismatique, qu'un spectre sodique très faible.

A la mesure du poids spécifique du culot, on a obtenu les résultats suivants :

Poids du culot dans l'air	$132^{gr}400$
Perte de poids dans l'eau	$12^{gr}800$
Température de l'eau	12° 8
Baromètre réduit à 0°	$0^{m}7714$
Température de l'air de la balance	12° 0
Point de rosée de l'air de la balance	5° 8

$D_0 = 10.3334$ $V_0 = 96^{cc}774$

2° Le culot précédent fut refondu au four Perrot, sous un flux de borax anhydre. Après décapage et traitement convenable au dard du chalumeau aércarbohydrique, il donna, à la mesure de son poids spécifique, les résultats suivants :

Poids du culot dans l'air	$131^{gr}900$
Perte de poids dans l'eau	$12^{gr}627$
Température de l'eau.	16° 0
Baromètre réduit à 0°	$0^{m}76402$
Température de l'air de la balance	16° 5
Point de rosée de l'air de la balance	10° 25

$D^0 = 10.4334$ $V_0 = 95^{cc}846$

3° De l'argent pulvérulent, réduit de l'azotate par une solution bouillante d'hydroxyde de sodium et de saccharose, dont le poids spécifique était 9,860,447, fut mêlé de 10 p. c. de son poids de borax anhydre pulvérisé. Le mélange, introduit dans un creuset dit de Paris, fut soumis *simplement* à la fusion dans le four Perrot. La surface du métal décapé était cristalline. Le culot fut exposé au dard du chalumeau aércarbohydrique jusqu'à fusion partielle de sa surface, et maintenu à ce degré tant qu'il a

coloré le dard en jaune. A la mesure du poids spécifique, il donna les résultats suivants :

Poids du culot dans l'air	187gr230
Perte de poids dans l'eau	18gr357
Température de l'eau	18° 6
Baromètre réduit à 0°	0m76077
Température de l'air de la balance	19° 0
Point de rosée de l'air de la balance	12° 2

$D_0 = 10.4214$ $V_0 = 95^{cc}957$

4° Cinq cents grammes de l'argent pulvérulent qui a fourni le culot précédent, furent mêlés à 50 grammes de borax anhydre pulvérisé et le mélange fut fondu dans un creuset dit de Paris, préalablement verni intérieurement au borax.

Le métal fut maintenu en fusion sous le borax pendant *trois heures,* et abandonné ensuite au refroidissement. Le métal solidifié était sous la forme d'un culot tronconique de 60 millimètres de hauteur et de 45 millimètres de diamètre à la base. Chauffée au dard du chalumeau aérhydrique, la surface du culot s'est soulevée au centre de la base. Le culot contenait donc une caverne ; il fut mis au tour pour ouvrir celle-ci jusqu'au fond. Il a fallu y pratiquer, au tour, une ouverture de 28 millimètres de diamètre sur 18 millimètres de profondeur, et ensuite, une seconde ouverture de 12 millimètres de diamètre sur 15 millimètres de profondeur pour atteindre le fond de la caverne ; celle-ci était très irrégulière et avait 33 millimètres de profondeur.

Le culot, après décapage, fut exposé au dard du chalumeau aércarbohydrique jusqu'à fusion de sa surface. *Le métal s'est liquéfié sans produire des bulles gazeuses ;* il a été maintenu à ce degré de chaleur tant qu'il a coloré le dard en jaune. A la mesure de son poids spécifique, il a fourni les résultats suivants :

Poids dans l'air du culot creusé	406gr839
Perte de poids dans l'eau.	38gr728
Température de l'eau, ...	15° 0

Baromètre réduit à 0°	0m76217
Température de l'air de la balance	14° 5
Point de rosée de l'air de la balance	9° 7

$D_0 = 10.2546$ $V_0 = 97^{cc}517$

VI

TOURNURES D'ARGENT.

Les tournures d'argent, provenant du creusement du culot précédent fondu sous le borax, furent décapées à l'acide sulfurique dilué bouillant, tant que l'eau acide de décapage a fourni trace de borax. Le métal, après avoir été maintenu dans l'ammoniaque, a été séché, puis chauffé au rouge, dans l'air, au moufle d'un fourneau de Wiesnegg. Les tournures étaient d'un blanc éblouissant. A la mesure de leur poids spécifique, elles ont donné les résultats suivants :

Poids des tournures dans l'air	90gr702
Perte de poids dans l'eau	8gr649
Température de l'eau	14° 0
Baromètre réduit à 0°	0m7684
Température de l'air de la balance	12° 5
Point de rosée de l'air de la balance.	8° 2

$D_0 = 10.4761$ $V_0 = 95^{cc}455$

VII

ARGENT PULVÉRULENT.

1° *a*. Argent pulvérulent provenant de la réduction d'une solution d'azotate d'argent sur une solution bouillante d'acétate et de formiate *acides* d'ammonium. L'argent, après lavage, a été maintenu à 100° dans de l'air sec jusqu'à point constant. Le métal, refroidi dans l'air sec, est hygrométrique.

Poids dans l'air de l'argent	52gr195
Perte de poids dans l'eau	5gr0285
Température de l'eau	14° 6
Baromètre réduit à 0°	0m75853
Température de l'air de la balance	18° 0
Point de rosée de l'air de la balance.	14° 8

$D_0 = 10.3690$ $V_0 = 96^{cc}442$

b. L'argent pulvérulent précédent, après avoir été séché à 100°, fut introduit dans une capsule mince de platine, qui, lors de la pesée de l'argent, avait été placée dans la corbeille d'argent immergée dans l'eau remplissant la cucurbite pendant la pesée du métal.

La capsule de platine contenant l'argent pulvérulent fut remplie d'eau de manière à submerger le métal, et placée ensuite sous une cloche dans laquelle on fit le vide et dans laquelle on a maintenu le vide tant que la poudre submergée a dégagé trace de gaz. Ce résultat étant atteint, la capsule de platine a été descendue avec précaution dans la corbeille immergeant dans l'eau de la cucurbite qui, après avoir été portée à l'ébullition, était à peine refroidie. On a fait bouillir ensuite, pendant quelques minutes, l'eau de la cucurbite pour chasser l'air adhérent à la paroi externe de la capsule de platine reposant dans la corbeille submergée. On a procédé enfin au refroidissement rapide de tout le système. A la pesée hydrostatique, on a obtenu les résultats suivants :

Poids dans l'air de l'argent pulvérulent	52gr068
Perte de poids dans l'eau.	5gr013
Température de l'eau	17° 6
Baromètre réduit à 0°.	0m76151
Température de l'air de la balance.	17° 0
Point de rosée de l'air de la balance	14° 1

$D_0 = 10.3724$ $V_0 = 96^{cc}410$

2° Argent pulvérulent provenant de la réduction du chlorure d'argent pur par une solution *bouillante* d'hydroxyde de sodium à 10 p. c. et de saccharose. Le métal réduit, après un lavage à l'eau et un traitement subsé-

quent à l'eau acidulée à l'acide acétique pur, suivi d'un lavage à l'eau ammoniacale, a été séché dans un vase d'argent à la température de 150° et refroidi ensuite à l'air sec. Pour la pesée hydrostatique, on a suivi le mode indiqué ci-dessus n° 1, littéra *b*, et l'on a obtenu les résultats suivants :

Poids de l'argent pulvérulent dans l'air	43gr1472
Perte de poids dans l'eau.	4gr117
Température de l'eau	18° 4
Baromètre réduit à 0°.	0m76253
Température de l'air de la balance.	18°
Point de rosée de l'air de la balance	11° 45

$D_0 = 10.4648$ $V_0 = 95^{cc}558$

3° Argent pulvérulent provenant de la réduction, à 70°, d'une solution ammoniacale d'azotate d'argent par *un excès* de solution ammoniacale de sulfite cuivreux. Le métal, préparé en 1861, était d'une ténuité extrême. Après avoir été mis successivement en digestion avec de l'eau contenant 2 p. c. de son volume d'ammoniaque liquide saturée de sesqui-carbonate jusqu'à ce que tout le cuivre adhérent fût enlevé, et après avoir été traité à l'eau acidulée à l'acide sulfurique, puis à l'eau acidulée à l'acide fluorhydrique et enfin lavé à l'eau pure, il a été séché à 100°. Le métal, très fin et plastique, était d'un blanc grisâtre.

Pour sa pesée hydrostatique, on a suivi le mode indiqué ci-dessus n° 1, littéra *b*, et l'on a obtenu les résultats suivants :

Poids dans l'air de l'argent	43gr321
Perte de poids dans l'eau.	4gr189
Température de l'eau	16° 8
Baromètre réduit à 0°.	0m76988
Température de l'air de la balance.	15° 0
Point de rosée de l'air de la balance	9° 1

$D_0 = 10.3282$ $V_0 = 96^{cc}822$

4° L'argent pulvérulent provenait de la réduction, à 100°, d'une solution d'azotate d'argent pur, par une solution d'hydroxyde de sodium et de sac-

charose, ainsi qu'il est dit dans la notice n° III, pages 27 et suivantes. Le métal réduit, après avoir été lavé à la trompe jusqu'à disparition complète de l'hydroxyde de sodium, a été traité successivement à l'eau acidulée, à l'acide acétique, puis à l'eau ammoniacale et, enfin, essoré à la trompe. L'argent ainsi obtenu étant fort hygroscopique, a été maintenu toute une journée à 150°. Pour la mesure de son poids spécifique, on a suivi le mode indiqué ci-dessus n° 1, littéra *b*, et l'on a obtenu les résultats suivants :

Poids de l'argent dans l'air	$39^{gr}934$
Perte de poids dans l'eau.	$3^{gr}823$
Température de l'eau	16° 2
Baromètre réduit à 0°.	$0^{m}74507$
Température de l'air de la balance.	16° 5
Point de rosée de l'air de la balance	11° 8

$D_0 = 10.4233$ $V_0 = 95^{cc}939$

RÉSULTATS [1].

Pour rendre la comparaison des résultats plus commode, on a dressé les tableaux de récapitulation qui suivent :

1er TABLEAU.

Argent en barreaux, blocs, disques ou lames.

	D_0	V_0 en cc
1. *a*. Argent coulé : bout de la coulée	10.4323	95.856
b. Le même, chauffé dans le vide	10.4448	95.741
2. *a*. Argent coulé, milieu, chauffé au rouge . . .	10.4624	95.581
b. Le même, comprimé et frappé.	10.5023	95.218
c. Le même, recuit au rouge	10.4894	95.334
d. Le même, après frappe nouvelle	10.5104	95.144
e. Le même, chauffé dans le vide	10.4977	95.259
3. *a*. Bout de latte privé de gaz	10.5537	94.753
b. Le même, laminé.	10.4870	95.356
c. Le même, recuit	10.4868	95.267
4. Argent distillé privé de gaz	10.5457	94.825
5. *a*. Argent préparé par v. Liebig (1858)	10.4929	95.302
b. Le même, chauffé dans le vide	10.4820	95.402
6. *a*. Argent chauffé dans le vide	10.5474	94.810
b. Le même, laminé.	10.4933	95.290

L'argent privé de gaz a donc, manifestement, un poids spécifique plus grand ; celui-ci atteint 10.5457, 10.5474 ou même 10.5537. En soustrayant du volume de l'échantillon le moins dense, 95.856, le volume du plus dense, 94.753, on a pour résultat

1cc.103 ;

pour savoir si cette différence de volume correspond à du gaz occlus ou à du gaz reclus, il suffit de la rapprocher du volume de gaz qu'il a été pos-

[1] Ces dernières pages n'ont pas été rédigées par Stas. (Voir la note des pages 153-154.)

sible d'extraire, par kilogramme de métal, en exposant l'argent au rouge, dans le vide. Ce volume a varié de 3 centimètres cubes à $19^{cc}1$. On doit donc en conclure que tout le gaz ne se dégage pas du métal sous forme de bulles, à moins d'admettre que celles-ci se trouvent sous une pression très forte ou moment où elles se forment, pression pouvant atteindre environ 19 atmosphères. Si cette supposition était conforme à la réalité des faits, on devrait arriver, par une compression et une frappe à outrance, à rendre au métal sa densité maxima. Un recuit devrait ensuite reproduire sensiblement la densité première. Il n'en est pas ainsi : la diminution de volume due à la frappe n'a été que de $0^{cc}363$; l'augmentation de volume due au recuit subséquent, seulement de $0^{cc}116$, et une frappe nouvelle ne la réduit que de $0^{cc}190$.

Il est donc probable que la plus grande partie des gaz dissous à chaud se trouvent dans le métal refroidi à l'état de gaz *occlus,* c'est-à-dire *dissous.*

Un fait remarquable se dégage encore du tableau précédent. Les échantillons les plus denses ont augmenté le volume par le laminage. Cette augmentation a été de $0^{cc}603$ une première fois et de $0^{cc}480$ une seconde fois. Le recuit suivant, loin d'augmenter de volume, l'a diminué de $0^{cc}085$.

2e TABLEAU.

Argent en grains et en grenailles.

	D_0	V_0 en cc
a. Argent chauffé au rouge.	10.3007	97.081
b. Le même, chauffé dans le vide	10.3050	97.041
b'. Le même, après ébullition de l'eau dans le vide .	10.3100	96.993
c. Grains chauffés au rouge dans l'hydrogène . . .	10.3197	96.902

Ces grains avaient été obtenus en coulant l'argent dans de l'eau. La densité plus faible de ce métal tend à faire supposer que, par le refroidissement brusque, l'argent s'est conservé, en partie, sous l'état plus dilaté qu'il avait pris par l'action de la température élevée à laquelle il avait été

soumis. La faible augmentation du poids spécifique due à l'expulsion des gaz dissous par l'exposition du métal au rouge soit dans le vide, soit dans l'hydrogène, vient à l'appui de cette conclusion.

Au surplus, la proportion de gaz trouvée dans l'argent en grenailles (pages 119 et suivantes) variant de 5cc10 à 26cc60, ne suffit pas à expliquer la faible diminution de volume entre les échantillons *a*, *b* et *b'* de ce tableau.

3e TABLEAU.

Culot d'argent fondu dans une coupelle de phosphate de calcium.

	D_0	V_0 en cc
1. Culot fondu dans une atmosphère réductrice . .	10 2048	97.993
2. *a*. Idem, provenant d'argent réduit à froid . . .	10.1879	98.156
b. Le même, comprimé et frappé	10.4890	95.338
c. Le même, après recuit	10.4824	95.398
d. Le même, après 15 coups de balancier . . .	10.4837	95.386
e. Le même, recuit dans le vide	10.4798	95.421
f. Argent du n° 2 chauffé dans le vide	10.2059	97.984
3. *a*. Argent réduit à 70°, fondu dans la chaux . . .	10.0223	99.777
b. Le même, frappé	10.4950	95.284
c. Le même, recuit	10.3850	96.292
4. *a*. Argent réduit à froid, fondu en milieu réducteur.	9.8688	101.329
b. Le même, frappé	10.4985	95.252
c. Le même, recuit	10.4828	95.395
d. Le même, frappé et recuit dans le vide. . . .	10.4441	95.748

Les nombres de ce tableau montrent l'influence exercée sur le poids spécifique de l'argent par les gaz chauds mis au contact de l'argent pendant la fusion. Le poids spécifique s'est abaissé jusque 10.4890 (n° 2 *b*) et même 9.8688 (n° 4 *a*); la compression a relevé ce poids jusque 10.4985, sans qu'un recuit subséquent ne le diminue d'une manière notable. La différence de volume spécifique s'établit par 6cc077 à 2cc819. Bien que cette différence soit plus grande que celle déduite du premier tableau, elle ne suffit cependant pas pour permettre de regarder les gaz comme reclus exclusivement : la plus grande partie est occluse. La compression, ou la frappe,

n'est pas en état de ramener le métal à une densité aussi grande que celle que l'on a constatée d'après le premier tableau.

4e TABLEAU.

Culots fondus sous un flux de chlorure de calcium.

	D_0	V_0 en cc
1. *a*. Culot fondu	10.5061	95.183
b. Le même, frappé	10.5092	95.154
c. Le même, frappé à outrance	10.5117	95.132
d. Le même, recuit	10.5110	95.138
e. Le même, recuit dans le vide	10.5116	95.133
f. Le même, laminé	10.5020	95.220
g. Le même, recuit	10.5130	95.120
2. *a*. Culot obtenu par M. Rommelaere	10.5003	95.235
b. Le même, frappé	10.4991	95.246
c. Le même, recuit	10.4976	95.259
d. Le même, frappé à outrance	10.5076	95.169
e. Le même, recuit	10.5069	95.175
f. Le même, chauffé dans le vide	10.5023	95.217

Ce tableau confirme les conclusions tirées du précédent : l'argent ayant été fondu sous un flux, s'est trouvé plus ou moins complètement soustrait à l'influence directe des gaz; son poids spécifique ne s'est abaissé, dans aucun cas, aussi bas que dans le cas d'une fusion *à nu*. Bien plus, la frappe n'a produit qu'un faible effet sur l'augmentation du poids spécifique, de même que le recuit n'a pu diminuer notablement ce poids.

Remarquons encore l'abaissement du poids spécifique à la suite du *laminage*, ainsi que sa reprise par le recuit subséquent (comp. nos 1, *f* et *g*).

5e TABLEAU.

Culots fondus sous un flux de borax.

	D_0	V_0 en cc
1. Argent pulvérulent fondu	10.3334	96.774
2. Le même, refondu	10.4334	95.846
3. Argent réduit par le sucre, fondu simplement	10.4214	95.957
4. Le même, fondu sous le borax	10.2546	97.517

6e TABLEAU.

Tournures du culot précédent	10.4761	95.455

Les conclusions à tirer de ces tableaux 5 et 6 nous paraissent être les mêmes que celles du tableau 4.

7e TABLEAU.

Argent pulvérulent.

	D_0	V_0 en cc
1. *a*. Argent réduit par le formiate	10.3690	96.442
b. Le même, après ébullition de l'eau	10.3724	96.410
2. Argent réduit par le sucre.	10.4648	95.558
3. Argent réduit par le sulfite de cuivre	10.3282	96.822
4. Argent réduit par le sucre à 100°	10.4233	95.939

Les nombres de ce dernier tableau montrent que si, à la vérité, le poids spécifique de l'argent de différentes provenances est un peu inférieur à celui de l'argent fondu sous un flux, ou de l'argent frappé, il est cependant notablement plus élevé que celui de l'argent fondu dans un courant de gaz. Il paraît, en conséquence, que c'est bien pendant l'acte de la fusion que les gaz se dissolvent dans le métal. Ils y restent alors, pour la plus grande partie, à l'état de gaz occlus, c'est-à-dire dissous.

RECHERCHES CHIMIQUES ET ÉTUDES SPECTROSCOPIQUES

SUR

DIFFÉRENTS CORPS SIMPLES

Nouvelle détermination du rapport proportionnel entre l'argent et le chlorure de potassium.

INTRODUCTION.

En terminant l'introduction de mes *Nouvelles recherches sur les lois des proportions chimiques*, etc., j'ai mis en parallèle les poids atomiques rapportés, d'une part, à l'oxygène pris *hypothétiquement* égal à 16, et, d'autre part, à l'hydrogène pris pour *unité*.

Pour arriver à ce résultat, j'ai corrigé le poids atomique de l'oxygène de la différence qui existe entre le chiffre admis hypothétiquement et celui déduit de l'expérience. En tenant compte des travaux exécutés sur la composition de l'eau, des mesures du poids spécifique de l'oxygène et de l'hydrogène, enfin de la détermination du rapport proportionnel entre l'argent et le chlorure d'ammonium, j'ai fixé à 15.96 le poids atomique de l'oxygène, l'hydrogène étant égal à l'UNITÉ. Considérant seulement comme certaines les deux premières décimales, j'ai négligé les fractions.

Se fondant sur le poids spécifique de l'hydrogène, mesuré par V. Regnault, et le poids de l'eau produit par 1 litre d'hydrogène à 0° et 0.760 de pression, M. Thomsen, de Copenhague, est arrivé, en 1870, au chiffre de 15.9605 [1].

[1] *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*. Berlin, 1870.

M. Mallet, dans son magnifique travail sur le poids atomique de l'aluminium [1], admet la valeur de 15.961. MM. Lothar Meyer et Seubert, prenant en considération tous les travaux exécutés, regardent le chiffre 15.9616 comme le plus rapproché de la vérité. Enfin, partant des mêmes données, M. Clarke, dans son livre *Sur la revision des poids atomiques*, considère comme valeur la plus probable le chiffre 15.9633. Je n'ai pas l'intention de discuter ici le chiffre qui ressort de tous les travaux entrepris pour déterminer le poids atomique de l'oxygène en fonction de l'hydrogène pris pour *unité*. Du reste, pour la question que je veux examiner actuellement, il importe peu que la valeur de l'oxygène soit 15.960, ou 15.961, ou 15.962, ou 15.963..., du moment qu'il est inférieur à 16.00, cela suffit. Or, tous ceux qui ont étudié cette question fondamentale admettent cette conclusion; de plus, ils sont d'accord sur les *deux premières décimales*.

Du fait constaté que des poids atomiques déterminés en fonction de l'hydrogène rapportés à l'oxygène représenté par 15.96 se rapprochent d'un multiple de l'hydrogène, des chimistes ont cru pouvoir conclure que l'hypothèse de Prout peut être l'expression d'une loi naturelle. Je dois donc rechercher quelle est la véritable interprétation de cette hypothèse. A cet effet, je suis obligé de remonter à son origine et de faire connaître l'opinion que s'en sont faite ses contemporains. Gay-Lussac, en rendant compte, dans les *Annales de chimie et de physique* (année 1816), du mémoire anonyme intitulé : *De la relation qui existe entre la pesanteur spécifique des corps dans leur état gazeux et les poids de leurs atomes*, résume de la manière suivante l'idée de Prout : « C'est en calculant ainsi la densité de toutes les substances élémentaires supposées à l'état gazeux que l'auteur arrive à ce résultat singulier : que les pesanteurs spécifiques de tous les corps à l'état de gaz, rapportées à l'hydrogène, peuvent être exprimées exactement par des nombres entiers, dont le plus élevé, qui est relatif à l'or, serait 200. »

[1] *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, année 1880.

La table des poids atomiques donnée à l'appui de l'hypothèse renferme notamment les pesanteurs spécifiques, l'hydrogène étant 1, l'oxygène 16, l'azote 14, le chlore 36, l'iode 124, et le poids de l'atome de ces corps, l'oxygène étant 20, l'hydrogène 1.25, l'oxygène 20, l'azote 17.5, le chlore 45, l'iode 155, c'est-à-dire des *nombres entiers,* multiples de l'hydrogène.

Thomas Thomson, professeur de Glasgow, qui publia un livre (1) pour prouver l'exactitude de l'hypothèse émise par Prout, s'exprime ainsi (2) :

« 1. L'hydrogène est le plus léger de tous les corps connus.

« 2. Les pesanteurs atomistiques de tous les corps simples sont multiples de 0.25 = 2 atomes d'hydrogène.

« Conséquemment, le nombre qui dénote la pesanteur atomistique de chacun d'eux est un nombre entier, ou un nombre mixte terminé par l'une ou par l'autre de ces décimales : 0.25; 0.5; 0.75, etc. »

Ces nombres sont conformes à ceux insérés par Prout dans le tableau dont j'ai extrait les chiffres relatifs à l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, le chlore et l'iode.

Berzélius démontra le premier l'inexactitude de beaucoup de faits publiés par Thomas Thomson à l'appui de poids atomiques multiples par un nombre entier de celui de l'hydrogène, et il a défini l'hypothèse de Prout absolument comme Gay-Lussac.

Enfin, Dumas l'a comprise de la même manière; la preuve en est dans les différents écrits publiés par lui. Il a persisté dans cette opinion jusqu'à la fin de sa vie. Seulement, ayant constaté, par sa propre expérience, que l'unité de Prout était trop élevée, et développant la pensée de M. de Marignac, il a admis que tous les poids atomiques sont multiples par 1, par 0.50 ou par 0.25 de l'hydrogène, comme l'exige le principe de la simplicité des rapports et leur commensurabilité.

(1) *Principes de la chimie*, etc., traduit de l'anglais. 2. vol. in-8°. Paris, 1825.
(2) Tome II, chapitre XIX, page 428.

Ainsi tous les contemporains du chimiste anglais ont interprété son hypothèse d'une seule et même manière.

J'ai dit plus haut que quelques chimistes ayant constaté que des poids atomiques déterminés par eux en fonction de l'hydrogène rapporté à l'oxygène représenté par 15.96, se rapprochent d'un multiple de l'hydrogène par un nombre entier, ont cru pouvoir conclure en faveur de l'hypothèse de Prout.

C'est là évidemment une erreur; cette hypothèse exige que l'oxygène soit égal à 16. Je ne veux pas insister davantage sur ce point. L'exposé fait plus haut de l'interprétation à donner à l'idée de Prout doit suffire. Si l'on peut admettre que certains poids atomiques ont l'hydrogène pour commun diviseur, on ne saurait prétendre avec raison qu'il en est de même de l'azote, du brome, du chlore, de l'iode, de l'argent, du potassium, etc., l'oxygène étant représenté par 16 ou par un sous-multiple de ce nombre. Du reste, V. Regnault a exprimé, il y a plus de trente ans, l'opinion qu' « il est possible qu'il n'y ait qu'un groupe de corps simples dont les équivalents soient des multiples de celui de l'hydrogène, et que, pour tous les autres, leurs équivalents soient des multiples de l'équivalent d'un autre corps simple, ou même, qu'ils soient représentés par une somme dont l'un des termes soit un multiple de l'équivalent de l'hydrogène, et dont les autres termes soient des multiples des équivalents d'un ou de plusieurs autres corps simples ».

Quoi qu'il en soit du sort que l'avenir réserve à ces hypothèses, dans l'incertitude où l'on est du rapport exact de l'hydrogène à l'oxygène, et en attendant que ce rapport ait été fixé par des expériences dont les résultats soient indiscutables, il convient, à mon avis, de déterminer les poids atomiques des corps en partant d'un *chiffre hypothétique*. Eu égard aux nécessités de l'expérimentation, je pense qu'il faut s'en tenir à l'oxygène, ainsi que M. de Marignac l'a déjà proposé. En effet, lorsqu'il s'agit de contrôler le fondement d'une hypothèse, celle de Prout ou toute autre, il est

logique de comparer directement le résultat de l'expérience à l'hypothèse.

Berzélius et Dumas ont toujours agi ainsi. Si l'on rapporte les poids atomiques à l'hydrogène, on est en présence d'une *double* hypothèse dont l'une présuppose le rapport simple de l'hydrogène à l'oxygène, et, dans ce cas, on est toujours devant des résultats contradictoires.

Dans son mémoire sur le poids atomique de l'aluminium, M. Mallet, frappé du fait que plusieurs poids atomiques déterminés avec soin se rapprochent de nombres entiers, a rappelé l'observation de M. de Marignac, qu'il doit y avoir une raison pour le retour fréquent de nombres différant si peu de ceux nécessités par cette loi; il est d'avis que non seulement cette loi n'est pas jusqu'ici absolument renversée, mais qu'il y a une forte probabilité en sa faveur, ou en faveur de quelque modification de celle-ci. Il dit toutefois qu'une exception distincte à la loi supposée la réfuterait, si cette exception était elle-même pleinement prouvée, ce qui, d'après lui, n'est pas le cas.

Ce n'est pas le lieu d'examiner ici, en détail, l'admirable travail de M. Mallet. Cependant, qu'il me soit permis de faire remarquer que les résultats consignés dans ce mémoire doivent susciter des doutes légitimes dans l'esprit et poser la question de savoir si la simplicité de rapports, présupposée par l'hypothèse, s'observe toujours. Si tout porte à croire que le poids atomique de l'aluminium, déterminé *directement* en fonction de l'hydrogène, est 27.00 et, partant, s'accorde strictement avec l'hypothèse de Prout, en présence des résultats fournis par la détermination du rapport proportionnel entre l'argent et le bromure d'aluminium, il n'est pas possible d'admettre que cet accord existe. En effet, ce poids atomique n'est plus 27.00, mais 27.15. Cette fraction 0.15, c'est-à-dire 1/180 du poids atomique, est *six fois* plus forte que l'écart moyen constaté par M. Mallet dans ses déterminations.

Cet écart doit avoir sa cause. A mon avis, cette cause réside dans les poids atomiques vrais de l'argent et du brome, qui sont inférieurs à ceux

nécessités par la loi de Prout. En examinant, sous le même point de vue, le travail présenté par M. Thorpe, le 22 novembre 1883, à la Société royale de Londres, sur le poids atomique du *titanium*, on arrive à des résultats et à une conclusion analogues.

En effet, pour ramener ce poids atomique à 48.00, M. Thorpe est forcé de prendre l'oxygène égal à 15.96169, le chlore égal à 35.36 et l'argent égal à 107.67, l'hydrogène étant 1 ; il abandonne donc les nombres entiers et un sous-multiple de l'hydrogène. Mais je ne veux pas insister davantage.

En 1878, c'est-à-dire trois années avant de connaître le mémoire de M. Mallet, j'ai, sur le désir exprimé par M. Lockyer [1], pris le parti de soumettre à une étude nouvelle certains composés de *potassium*, de *lithium*, de *calcium*, de *strontium*, de *baryum*, de *thallium*, dans le but de m'assurer s'il est possible d'obtenir ces composés privés complètement de *sodium*, et, dans l'affirmative, si ces composés, portés ensuite à la température la plus élevée possible, sont susceptibles de se dissocier de manière à se résoudre en sodium et en d'autres corps ayant un spectre connu ou un spectre inconnu.

En ce qui concerne spécialement le potassium, j'avais également pour but, ainsi que je l'ai exposé en commençant cette introduction, de déterminer à nouveau le rapport proportionnel entre le chlorure de potassium et l'argent, dépouillés l'un et l'autre de matières étrangères. Cette résolution avait été motivée par la conviction, partagée par tous les chimistes, que le poids moléculaire du chlorure de potassium est inconciliable avec l'hypothèse de Prout. J'ai donc été au-devant du désir de M. Mallet qui demande, pour se convaincre, *une exception pleinement prouvée*.

J'arrive maintenant à la partie de mon travail relative aux recherches chimiques et spectroscopiques. Ces études ont spécialement porté sur

(1) Correspondance privée.

l'argent et sur les composés de *sodium*, de *potassium*, de *lithium*, de *calcium*, de *strontium*, de *baryum*, et de *thallium*. J'ai déjà résumé plus haut les recherches exécutées sur l'argent et sur les composés du potassium ; je n'ai plus à y revenir.

Le hasard a voulu que l'air de la vaste salle dans laquelle j'ai travaillé fût d'une *pureté exceptionnelle*, lorsque j'ai commencé mes travaux, vers la fin de 1878. Sans cette circonstance fortuite, je n'aurais certes pas osé les entreprendre. Aussi ai-je appris à mes dépens l'influence de la pureté relative de l'air sur le contenu en sodium des composés chimiques préparés en présence de l'air ambiant, et sur l'apparition de la raie sodique dans le spectre de flamme de la lampe de Bunsen, de l'hydrogène, du chalumeau aérhydrique, oxhydrique ou oxycarbohydrique brûlant ou lancé dans l'air. Il m'est impossible de résumer toutes les observations que j'ai faites à ce sujet, et d'exposer les difficultés contre lesquelles j'ai eu à lutter. Je dois me borner à dire que les composés chimiques, préparés en présence de l'air du laboratoire *très vaste* et bien ventilé dans lequel j'ai opéré, introduits dans une flamme ne donnant elle-même, à l'analyse prismatique. aucune trace de raie sodique D, ont fourni, *sans exception aucune*, des signes persistants et plus ou moins intenses de la présence du sodium, et que ces mêmes composés, obtenus dans l'air confiné et convenablement *purifié*, ont donné d'abord des signes plus ou moins intenses de la présence du sodium, mais qui finissent par disparaître après la volatilisation d'une partie assez variable de la substance soumise à l'essai. L'observation constante m'a démontré que les composés de lithium, de calcium, de strontium et de baryum, renfermant des traces seulement d'*acide silicique*, introduits dans une flamme, font apparaître indéfiniment le spectre sodique, absolument comme le fait se présente pour les composés potassiques silicifères. Ces mêmes composés, privés au préalable d'acide silicique, peuvent être purifiés de manière à ne plus fournir trace de spectre sodique. Ainsi, par exemple, le spath d'Islande, le plus pur, toujours très légèrement silici-

fère [1], donne au gaz oxhydrique *indéfiniment* la raie sodique D, comme il est facile de s'en assurer. Après avoir soigneusement éliminé la silice, le carbonate calcique, obtenu à l'aide de ce spath, dans l'air dépouillé de poussières silicifères, produit au dard oxhydrique, après l'élimination du sodium existant sous un état autre que celui de silicate, une flamme calcique dans laquelle l'analyse prismatique est impuissante à reconnaître la raie sodique D.

Autant que possible, j'ai eu recours à des composés de lithium, de calcium, de strontium, de baryum et de thallium, d'origines différentes et produits à l'aide de méthodes variées, pour les répandre dans les flammes ou dans l'étincelle, ou la décharge ou l'arc électrique, et soumettre celle-ci à l'analyse prismatique. Je ne puis résumer ici ni ces origines, ni ces méthodes. Je prie les chimistes qui désirent se renseigner à ces sujets de lire les notices spéciales consacrées à la préparation des composés lithiques, calciques, strontianiques, barytiques et thalliques. Ils se convaincront par cette lecture que j'ai eu beaucoup de difficultés à vaincre et que je n'ai reculé devant aucune peine ni aucune perte de temps.

Mes recherches d'analyse spectrale ont été précédées de l'étude de l'air dans lequel j'avais à opérer et de l'étude de la flamme de la lampe de Bunsen, de l'hydrogène, du chalumeau aérhydrique, oxhydrique et oxycarbohydrique. L'étude de l'air m'a permis de constater que c'est exceptionnellement qu'on rencontre à Bruxelles de l'air privé suffisamment de sodium pour que l'analyse spectrale d'un gaz en combustion n'y décèle pas la raie sodique. Ce fait se présente seulement après quelques jours de pluie et lorsque l'atmosphère, au *repos,* reste *saturée* d'humidité. Dans l'espace de dix années, je n'ai rencontré pendant l'été qu'*une seule fois* l'air ambiant réalisant cette condition. J'ai observé celle-ci, terme moyen, pendant quarante jours vers la fin de chacune de ces dix années. Dans ce cas, l'air

[1] Le spath calcaire ainsi que l'arragonite contiennent de 1/7000 à 1/8000 de leur poids d'acide silicique.

extérieur, amené la veille dans une *vaste salle* voûtée, dont le sol est tenu proprement par des lavages à l'eau, à l'abri de tout mouvement et de toute trépidation de la voûte, reste non sodique pour les *flammes* au moins *une heure et demie* dans la matinée. Je n'ai jamais trouvé l'air du vaste laboratoire du Musée de l'industrie assez privé de sodium pour ne pas constater dans le spectre des flammes trace de raie sodique [1].

Lorsqu'on a la chance d'avoir de l'air pur, une lampe de Bunsen, bien construite, y brûle avec une flamme d'un *bleu foncé,* donnant à l'analyse prismatique un espace spectral *obscur;* l'hydrogène brûle dans cet air pur avec une flamme *incolore, obscure.* Dans l'air *contaminé,* au contraire, la flamme d'une lampe de Bunsen, bien construite, vire du bleu foncé à l'indigo, et de l'indigo au rouge, parsemée parfois d'étincelles jaunes brillantes, suivant l'état d'impureté; la flamme de l'hydrogène y devient lumineuse et sensiblement colorée en rouge pâle ou en jaune, quoique émanée d'un ajutage de platine pur ou d'or pur.

Dans l'air *pur,* le gaz d'éclairage mêlé d'oxygène, en quantité suffisante seulement pour le priver de son pouvoir éclairant, brûle avec une flamme d'un *bleu pâle;* il en est de même de l'hydrogène pur, qui, en devenant *incandescent,* se colore en *bleu d'azur.* Dans ces cas, l'analyse prismatique des flammes ne permet pas de découvrir le spectre sodique de flamme. Dans l'air *contaminé,* au contraire, ces combustions sont toujours accompagnées d'altérations de la couleur des flammes, qui virent plus ou moins au pourpre, et par l'analyse spectrale, on retrouve constamment la raie sodique D, et parfois les raies caractéristiques de calcium.

[1] Depuis la rédaction de cette introduction, j'ai eu l'occasion de constater, à plusieurs reprises, l'absence de la raie sodique dans le spectre de flamme d'une lampe de Bunsen brûlant dans l'air du cabinet de spectroscopie de M. Depaire, situé au premier étage de l'école de pharmacie à Bruxelles. L'air de ce cabinet est presque toujours entre 8/10 et 9/10 de la saturation aqueuse. J'y ai observé aussi que, lorsque l'air *extérieur* est saturé d'humidité et que l'air du cabinet est à 95/100 de la saturation, l'analyse prismatique d'une décharge entre des sphéroïdes de platine pur ne permet pas d'apercevoir la raie sodique.

J'ai reconnu que pour empêcher l'air contaminé d'imprimer aux flammes le caractère sodique, il suffisait, soit de le conserver vingt-quatre heures confiné dans de grands gazomètres sur l'eau privée de matières organiques et rendue alcaline par la chaux ou la baryte pour absorber l'anhydride carbonique, soit de mêler l'air de son volume environ de vapeur d'eau dépouillée de matières organiques et de condenser ensuite celle-ci par le passage du mélange entre des surfaces métalliques refroidies.

Je me permets de renvoyer pour les détails opératoires à la notice consacrée à ce sujet. *Je n'ai pas trouvé par l'analyse prismatique les raies sodiques dans la décharge électrique d'une puissante bobine de Ruhmkorff au travers de l'air purifié de cette manière.* J'ai observé les raies sodiques D et D_1 dans la décharge de la même bobine de Ruhmkorff au travers de l'air alimentant au même moment une lampe de Bunsen, sans que l'analyse prismatique de la flamme permît de reconnaître trace de raie sodique D. J'ai fait cette constatation accidentellement, lors de mes études sur le spectre électrique du lithium. Dans la notice consacrée aux spectres lumineux du lithium, j'expose les observations faites à ce sujet. Il est constant, à mes yeux, que l'air dit pur, à la lampe de Bunsen, est simplement dans un état relatif de pureté, et que le sodium s'y trouve en quantité inférieure à celle qui peut être constatée par le moyen employé : l'analyse spectrale d'une flamme qui y brûle. L'expérience ultérieure décidera si, par les deux méthodes auxquelles j'ai eu recours, on peut se procurer de l'air *complètement* privé de sodium.

Il résulte de mes observations que dans l'air de la ville de Bruxelles et de ses environs sud-est, le sodium existe sous trois formes différentes : 1° à l'état soluble dans l'eau; 2° à l'état de poussières organiques sodées; 3° à l'état de poussières minérales insolubles. La poussière déposée dans une grande maison de campagne des environs sud-est et éloignée de toute agglomération d'habitations, non habitée pendant les mois d'hiver, était composée de chlorure et de sulfates sodique et calcique, de matières orga-

niques sodées, de carbonate calcique, de silice sableuse et de silicates d'aluminium, de calcium, de sodium avec traces de fer. J'ai été impuissant à constater, dans ces poussières, la présence du potassium.

Quant aux moyens d'observation et d'expérimentation auxquels j'ai eu recours, tant pour la recherche du sodium que pour m'assurer si les corps sur lesquels j'opérais sont susceptibles d'être dissociés, je me permets de renvoyer le lecteur aux notices intitulées : 1° *Des caractères imprimés par l'air ambiant aux flammes de l'hydrogène, du gaz d'éclairage, du dard aérhydrique, du dard oxhydrique, du dard oxycarbohydrique à l'étincelle, à la décharge et à l'arc électriques ;* 2° *Des moyens employés pour réduire en vapeur les métaux et leurs composés ;* 3° *Des supports employés pour l'introduction des composés dans les flammes, l'étincelle, la décharge et l'arc électriques ;* 4° *Des spectroscopes ;* 5° *De l'essai sur la nature et la quantité de matières minérales solubles et insolubles existant dans l'air du haut de la ville de Bruxelles et dans l'eau de pluie, à des moments et dans des conditions donnés.*

Il me reste à résumer mon travail chimique et spectroscopique. J'ai cherché d'abord s'il est possible d'obtenir des métaux et des composés métalliques privés entièrement de sodium ; ensuite si ces corps portés dans les flammes à la température la plus élevée possible, celle du *chalumeau oxhydrique,* ou dans l'étincelle, la décharge, ou l'arc électrique, ne fournissent pas, à l'analyse prismatique, le spectre caractéristique du sodium dans les flammes et dans l'arc électrique. J'ai constaté *avec certitude* qu'on peut se procurer de l'*argent,* du *platine,* de l'*iridium,* du *mercure,* du *thallium,* de l'*oxyde de lithium,* de *calcium,* de *strontium,* de *baryum,* de *thallium,* ne contenant pas trace de sodium, et que les vapeurs de ces métaux et de leurs composés métalliques convenablement purifiés, chauffées au *dard oxhydrique,* au point de *fusion* de l'iridium, qui correspond à la température la plus élevée à laquelle on peut atteindre *par des actions chimiques,* ne donnent aucune trace de spectre sodique, lorsque l'air dans lequel l'opération

s'exécute est lui-même privé de sodium. L'observation constante m'a démontré que toutes les fois que dans l'essai d'un corps autre que le sodium ou un composé de sodium, on constate la raie sodique, ce métal existe à l'ÉTAT D'IMPURETÉ, soit dans le corps, soit dans le milieu dans lequel la recherche s'effectue.

Sous l'influence du dard oxhydrique, les corps désignés ci-dessus ne se dissocient donc point de manière à donner naissance à du sodium. Je n'ai aucun doute sur la rigoureuse exactitude de cette conclusion, *bien entendu en se renfermant dans les conditions où il m'a été possible d'expérimenter.*

En me fondant sur l'analyse spectrale des flammes, je dois conclure aussi que les métaux et les composés métalliques cités plus haut ne se dissocient point de manière à passer *les uns dans les autres ou en d'autres corps.*

En réalité, l'élévation de la température des flammes a pour effet de *compléter le spectre calorifique propre à chaque corps* et de donner un éclat et une intensité lumineuse plus grands; mais cette élévation est impuissante à faire disparaître des raies apparues à température moins élevée. *La physionomie d'un spectre de flamme d'un corps est fonction de la température actuelle du milieu analysé prismatiquement.* On s'assure aisément de l'exactitude de cette conclusion à l'aide de l'oxyde de lithium. Au point de fusion de cet oxyde, son spectre se compose d'une seule raie d'un rouge brun; dans l'hydrogène brûlant dans l'air, le spectre lithique a deux raies : une première d'un rouge brun et une seconde d'un jaune fortement orangé; et dans l'hydrogène simplement porté à l'incandescence, le spectre lithique possède trois raies : une rouge, une jaune orangé et une bleu pâle. Au point de fusion de l'iridium, on observe les *mêmes* raies et en *même nombre,* mais sur un fond illuminé par un spectre *continu,* tandis que pour les trois spectres précédents, l'espace spectral est *obscur.* Les faits se passent d'une manière analogue pour les spectres de flamme des composés du calcium, du strontium et du baryum.

Ainsi, par l'élévation de la température des flammes, concomitante d'une

plus grande masse de matière en vapeur et d'une intensité lumineuse supérieure, on *complète* les spectres toujours vers le violet, mais on ne parvient pas à faire disparaître des raies primitivement apparues. Les spectres de flammes *complétés* sont représentés par des CONSTANTES. Ces constantes diffèrent radicalement pour le sodium, le potassium, le lithium, le calcium, le strontium, le baryum et le thallium. On doit en conclure à la spécificité, à l'individualité de ces métaux et à leur immutabilité dans les conditions où il est possible actuellement d'exécuter les observations.

L'analyse prismatique de l'étincelle, de la décharge et de l'arc électriques, chargés des différents composés désignés ci-dessus, conduit à des conclusions analogues, si pas identiques. Mais *la puissance de l'électricité étant d'un ordre supérieur à celle de la chaleur la plus élevée,* le spectre de la plus faible étincelle est *complet,* en se servant d'un *analyseur convenable. Sauf pour le sodium,* le spectre de l'étincelle ressemble, quant au *nombre* de raies qui sillonnent l'espace spectral, au spectre de la décharge de la plus forte bobine construite actuellement et de l'arc électrique. La seule différence que l'on constate réside dans l'intensité lumineuse et dans l'intensité colorante qui sont moindres dans les raies observées dans l'espace spectral d'une faible étincelle et de plus en plus fortes à mesure de l'augmentation de la puissance électrique.

L'étincelle d'une petite bobine, *sans condensateur,* qui ne détermine pas dans l'air l'apparition de *raies atmosphériques et sodiques,* fournit, à l'analyse prismatique, un espace spectral sillonné des raies propres au corps enveloppant les électrodes et privé absolument de raies sodiques, lorsque ce même corps, répandu dans la flamme de la lampe de Bunsen, ne donne pas la raie sodique D.

Cette conclusion résulte des observations faites sur l'oxyde de lithium et sur les hydroxydes de strontium, de baryum et sur le peroxyde de thallium. Il est impossible de prouver absolument le fait pour une *forte* étincelle ou pour une décharge d'une grande bobine, par la raison que l'analyse spec-

trale de cette étincelle ou de cette décharge dans l'air *ambiant* le plus pur, fournit les raies sodiques. Le pouvoir de l'électricité capable de porter à la plus vive incandescence les oxydes indiqués ci-dessus, est impuissant pour les dissocier de manière à donner naissance à du sodium. Lorsque la raie sodique D apparaît dans une forte étincelle ou dans la décharge saturée d'un des composés purs désignés ci-dessus, l'intensité colorante de cette raie n'est jamais plus grande que celle observée sur l'étincelle entre des électrodes de platine ou d'iridium *pur. L'intensité colorante de la raie sodique D est, au contraire, moindre.* Par induction, on peut donc conclure également que dans ce cas il n'y a pas de dissociation avec mise en liberté de sodium.

Deux faits présentés par les spectres électriques ont vivement frappé mon esprit. Le premier est la netteté de contours de la plupart des raies formées par les composés qui ont fait l'objet de mes investigations. J'ai constaté cette netteté extrême de contours aussi bien dans le spectre de la plus faible étincelle que dans celui de la plus forte décharge ou de l'arc électrique. L'expérience ultérieure décidera si réellement ces raies sont immutables en changeant soit les conditions de la puissance électrique, soit celles de l'*analyseur* employé.

Le second fait est la *différence* du *nombre* et de la *position* des raies du spectre de flamme ou *calorifique* et du spectre *électrique.*

J'ai observé avec certitude cette différence entre le spectre de flamme du *sodium,* du *lithium,* du *calcium,* du *strontium* et du *baryum,* et le spectre électrique de ces corps. En se servant d'un spectroscope d'un pouvoir dispersif relativement considérable et en superposant successivement un spectre calorifique de chacun de ces corps à un spectre électrique du même corps et réciproquement, on se convainc immédiatement, non seulement de la différence de *physionomie* des deux spectres, mais de la différence du *nombre* et de la *position* des raies de chaque spectre. On constate indubitablement l'existence de raies *communes* aux deux spectres, et notamment *celles qui existent dans le spectre de flamme à l'état de raies proprement dites,* mais

on trouve aussi que certaines bandes ou même une raie du spectre calorifique ne sont pas représentées par des raies dans le spectre électrique. On constate également dans le spectre électrique l'existence de raies qui manquent absolument à l'état de bandes dans le spectre de flamme.

Le spectre de flamme du dard oxhydrique barytique et le spectre électrique du baryum présentent ces contradictions à un point tel qu'on a peine à se figurer qu'ils sont produits par un *seul* et *même* corps.

Pour me convaincre, j'ai cru devoir prendre la peine de m'assurer si deux spectres de flamme et deux spectres électriques du baryum peuvent se superposer exactement, ce qui, en effet, est difficile, mais réalisable par le placement convenable du prisme fixé devant le collimateur.

J'ai réalisé ces superpositions en me servant du grand spectroscope de M. Hilger, muni de *trois* prismes de spath d'Islande. A cause de la grande absorption de lumière, la réussite de l'expérience est impossible, pour le spectre de flamme, en employant *six* prismes de l'appareil.

Pour résumer les différences fondamentales entre le spectre calorifique et le spectre électrique des *cinq* corps qui ont fait l'objet de mes investigations les plus minutieuses, je dirai :

Le spectre sodique de *flamme* est formé *uniquement* par *une* double raie d'un jaune très légèrement orangé en coïncidence avec la double raie D et D′ de von Fraunhofer; tandis que le spectre sodique *électrique* est composé de *quatre* raies *doubles* et d'*une* raie simple : *une* double raie *rouge,* une double raie d'un jaune orangé D et D′, *deux* doubles raies d'un vert livide et une raie *simple* verte, toutes ces raies en coïncidence avec des raies du spectre de la surface solaire. Les quatre raies doubles et la raie simple ont été signalées dès 1864 par M. W. Huggins [1], et en 1868 par feu Angström [2]. Dans ses études sur la portion ultra-violette du spectre normal

[1] *On the spectra of some of the chemical elements*, by W. Huggins (*Phil. Trans.*, 1864, p. 139).

[2] *Recherches sur le spectre solaire.* Upsal, 1868, p. 35.

solaire, M. Cornu signale une cinquième double raie, de sorte que le spectre sodique serait formé au moins de onze raies.

Le spectre lithique de *flamme,* complété, est formé de *trois* raies : la première d'un rouge brunâtre, la deuxième d'un jaune orangé et la troisième bleue, découverte par MM. Lockyer et Franckland, tandis que le spectre *électrique* du lithium se compose des trois raies du spectre lithique oxhydrique auxquelles vient se joindre une seconde raie d'un bleu violacé, celle découverte par MM. Liveing et Dewar dans l'arc électrique lithifère.

Le spectre calcique de *flamme* présente, parmi ses raies caractéristiques, une forte raie intensément colorée en vert, signalée lors de la création de l'analyse spectrale par MM. Bunsen et Kirchhoff et représentée, à la même position, par M. Bunsen pour le spectre de flamme dans ses *Spectral analytische Untersuchungen.* Le spectre *électrique* calcique ne contient pas cette raie, tandis qu'on y aperçoit *trois* raies vertes observées en premier lieu par M. Kirchhoff en coïncidence avec des raies du spectre solaire, et indiquées par M. Bunsen dans son dernier travail comme appartenant au spectre calcique *électrique.* La plus forte de ces trois raies vertes coïncide avec E des raies de von Fraunhofer.

Le spectre de *flamme* du strontium complété ne renferme qu'une raie bleue, tandis que le spectre *électrique* du strontium présente une raie bleue et deux raies légèrement violettes, celles-ci découvertes par M. Bunsen.

Le spectre barytique de *flamme* complété ne contient qu'une seule raie bleue; cette raie fait défaut dans le spectre barytique *électrique.* En revanche, ce dernier spectre renferme deux raies bleues : une première en deçà et une seconde au delà de la position de la raie bleue du spectre de flamme, ainsi que cela résulte des observations de M. Bunsen et des nombreux essais de juxtaposition, faits par moi, du spectre *oxhydrique* et du spectre *électrique* barytiques.

La différence du spectre calorifique et du spectre électrique des cinq

métaux indiqués ci-dessus n'est donc pas douteuse. Je n'ignore pas que des spectroscopistes admettent, d'une manière générale, l'identité des spectres de flamme et des spectres électriques, malgré les constatations contraires confirmées par mes observations répétées dans différentes conditions et en y employant des analyseurs de pouvoirs dispersifs et absorbants différents. J'ai eu soin de me faire contrôler constamment par des personnes douées d'une bonne vue et habituées aux recherches spectroscopiques.

Ce n'est qu'après ces investigations, entourées de toutes les garanties qu'un observateur peut se donner, que j'ose affirmer la *non-identité* du spectre *calorifique* et du spectre *électrique*, du *sodium*, du *lithium*, du *calcium*, du *strontium* et du *baryum*.

Pour ce qui concerne l'explication à donner aux faits observés, l'expérience ultérieure en décidera. Peut-être faut-il en chercher la cause dans l'intensité relative des radiations émises respectivement par les flammes et les étincelles pour les corps dont l'identité de spectre calorifique et de spectre électrique n'existe pas. En effet, cette intensité relative peut faire apparaître ou empêcher l'*apparition*, c'est-à-dire la *visibilité* de certaines raies. Pour émettre cette idée, je m'appuie sur les faits suivants, consignés dans les différentes notices :

L'introduction dans une *flamme* hydrocarbonée, d'une intensité relativement faible d'un composé de thallium, de sodium, de potassium, de lithium, de calcium, de strontium, de baryum, fait disparaître instantanément le spectre hydrocarboné de cette flamme;

Les radiations du thallium, dont l'intensité lumineuse est à mes yeux la plus forte de tous les corps sur lesquels ont porté mes investigations, font disparaître *complètement* ou *incomplètement* le spectre continu de l'hydrogène en combustion, suivant que ce gaz est porté *simplement* à l'incandescence ou que sa température est au maximum, comme c'est le cas dans le cône interne du gaz oxhydrique;

Le thallium PUR, introduit dans la flamme d'une lampe de Bunsen, pré-

sentant à l'analyse prismatique la raie sodique *à la limite de sa visibilité,* fait disparaître instantanément cette raie ;

Par l'analyse prismatique de l'étincelle électrique thallifère, on aperçoit ou la raie thallique seule, ou la raie thallique accompagnée des *raies sodiques* et *atmosphériques,* suivant l'intensité des phénomènes électriques et *la quantité relative* du sodium dans l'air ;

Enfin, le passage des radiations thalliques, émanées de la flamme d'un brûleur de Bunsen, *au travers* de l'étincelle électrique, chargée de chlorure ou d'hydroxyde de baryum, fait disparaître instantanément le spectre électrique du baryum ;

Lors de ces disparitions, le spectre du corps, dont les radiations lumineuses sont plus intenses, remplace le spectre éteint.

Tels sont les faits sur lesquels j'appuie l'explication exposée ci-dessus ; mais, je le répète, c'est à l'expérience ultérieure à décider de l'exactitude de cette interprétation.

Quoi qu'il en soit de la cause de la différence du spectre de flamme et du spectre électrique du sodium, du lithium, du calcium, du strontium et du baryum, sauf pour le spectre électrique du sodium, le doute n'est pas possible sur l'identité du spectre de la plus petite étincelle, de la plus forte décharge et de l'arc électrique.

Le spectre électrique du sodium, du lithium, du calcium, du strontium, du baryum et du thallium étant représenté par *une constante* radicalement distincte pour chacun de ces métaux, on doit nécessairement conclure à la *spécificité* de ces six métaux ou à leur individualité, pour me servir de l'expression d'Angström, et à leur immutabilité dans les conditions des expériences.

L'hypothèse si hardie de la dissociabilité des métaux, fondée sur l'*interprétation* de certaines observations spectroscopiques solaires et stellaires, n'est donc pas sanctionnée par l'expérience telle qu'il est en notre pouvoir de l'exécuter actuellement.

En m'exprimant ainsi, je ne prétends nullement que les corps sur lesquels ont porté mes investigations soient des substances *absolument* simples, et qu'il n'existe pas d'autres forces que celles qui nous sont connues et dont j'ai pu disposer; mais qu'il me soit permis de dire qu'il serait téméraire d'affirmer le contraire et d'invoquer ces forces inconnues pour appuyer de pures conceptions de l'esprit.

Recherches chimiques et études spectroscopiques sur différents corps simples.

CHAPITRE PREMIER.

Recherches chimiques et études spectroscopiques du sodium, du potassium, du lithium, du calcium, du strontium, du baryum et du thallium.

INTRODUCTION.

En entreprenant ces travaux chimiques et ces études spectroscopiques, j'ai eu pour but de rechercher si l'on peut amener, par l'élévation de la température ou de l'intensité des phénomènes électriques, et, contrairement à ce qui est généralement admis, une corrélation entre les raies caractéristiques des spectres lumineux des composés du sodium, du potassium, du lithium, du calcium, du strontium, du baryum, du thallium, à l'état de pureté tel que les progrès réalisés dans l'analyse chimique permettent d'obtenir actuellement ces corps. Je savais parfaitement qu'en échouant dans ma tentative, après m'être donné considérablement de peine et avoir consacré à ce travail un temps que j'aurais, peut-être, pu mieux employer, je n'ajouterais rien à l'état de nos connaissances *spectroscopiques*. Je débarrasserais toutefois la science d'une hypothèse qui a séduit et séduit encore beaucoup d'esprits distingués; il m'a semblé que c'était là aussi concourir aux progrès des connaissances *positives*.

L'impuissance de l'analyse chimique est généralement reconnue pour constater la présence du sodium, et à plus forte raison pour doser ce métal, lorsqu'il existe dans une très faible proportion dans un composé donné.

Depuis les mémorables travaux de MM. Bunsen et Kirchhoff sur l'analyse spectrale, les chimistes ont eu presque exclusivement recours à cette méthode pour rechercher l'existence du sodium. En appliquant leur méthode à l'examen des composés solubles obtenus par *la voie de cristallisations successives,* les illustres auteurs ont trouvé que, par ce moyen, on ne parvient pas à séparer complètement le sodium des corps auxquels il est mêlé; il est indispensable de faire intervenir en même temps une action chimique lorsqu'on veut arriver à une séparation absolue. M. Bunsen d'abord, M. Diehl ensuite, ont mis les premiers ce moyen en pratique, ce dernier d'après les conseils de son illustre maître.

La présence presque constante de la raie sodique dans le spectre de tous les composés a porté M. Lockyer à croire que ce métal prend naissance par le dédoublement des corps sur lesquels on opère. Cette hypothèse, si elle se vérifiait en fait, constituerait le renversement de toutes les notions fondamentales des sciences physico-chimiques. Quelque improbable qu'elle m'ait paru, comme à la plupart des chimistes qui ont exécuté des travaux exacts, le nom de M. Lockyer et les services éclatants qu'il a rendus à la science par ses recherches spectroscopiques m'ont engagé à soumettre son hypothèse à un contrôle minutieux dès qu'il m'a fait l'honneur de me la communiquer (1878) [1].

Le travail que j'ai entrepris sur le potassium a eu donc autant pour but de résoudre la question de savoir si, en réalité, il est possible de se procurer du chlorure de potassium ne donnant, dans aucune condition, les indices de la présence du sodium, que d'obtenir ce composé dans un état

[1] Correspondance privée.

de pureté tel que la conclusion à déduire de la détermination de son rapport proportionnel avec l'argent ne laisse plus de doute dans l'esprit de personne.

Mes investigations ont porté sur les composés de potassium, de sodium, de thallium, de lithium, de calcium, de strontium et de baryum. J'ai reconnu bientôt que les résultats dépendent autant du milieu dans lequel les composés métalliques sont répandus, que de leur *impureté accidentelle*. Ce milieu étant, par exemple, l'air, j'ai trouvé ou je n'ai pas trouvé du sodium suivant que l'air donnait ou ne donnait pas des indices de la présence de ce métal. Ce fait m'a forcé à faire l'étude de l'air au point de vue spectroscopique.

DES CARACTÈRES IMPRIMÉS PAR L'AIR AMBIANT AUX FLAMMES DE L'HYDROGÈNE, DU GAZ DE L'ÉCLAIRAGE, DU DARD AÉRHYDRIQUE, DU DARD OXHYDRIQUE, DU DARD OXYCARBOHYDRIQUE ET A L'ÉTINCELLE, A LA DÉCHARGE ET A L'ARC ÉLECTRIQUES.

Je dois commencer mon exposé par les observations que j'ai faites sur l'air.

Tout ce que je vais dire se rapporte exclusivement à l'air du haut de la ville de Bruxelles, celui où j'ai travaillé, *au Musée de l'Industrie,* et à l'air de mon laboratoire particulier. Parmi les observations que j'ai à mentionner, il en existe un *très grand nombre* bien connues des chimistes qui se sont occupés d'analyse spectrale; mais je dois les rappeler pour rendre mon exposé aussi complet que possible.

La salle du Musée de l'Industrie dans laquelle j'ai exécuté mes recherches spectroscopiques mesure 1,143 mètres cubes environ. Elle peut être transformée en chambre obscure, ce que j'ai eu soin de faire journellement lors de mes recherches.

Pendant tout le temps consacré à mes travaux, la salle a été mise à ma disposition exclusive.

Lorsque l'air *extérieur* est au repos et depuis plusieurs jours saturé d'humidité, condition qui se présente à Bruxelles de la fin du mois d'octobre jusqu'à la moitié du mois de décembre, et que la salle, au préalable lavée *à grande eau* et bien ventilée à l'air extérieur saturé d'humidité, est restée fermée pendant douze à dix-huit heures, temps nécessaire pour le dépôt des poussières lourdes, minérales, accidentelles, le gaz de l'éclairage mêlé d'un excès convenable d'air sortant d'une lampe de Bunsen *bien construite,* terminée par un tube de platine, d'argent ou d'or privé de sodium, ou même par un tube de laiton, bien nettoyé intérieurement et extérieurement, brûle avec une flamme d'un bleu foncé et pur, dans laquelle il est impossible de constater, à l'aide de n'importe quel spectroscope, la présence de sodium, soit qu'on fasse l'analyse prismatique vers le sommet, vers le milieu, ou à la base du cône lumineux, auquel on a donné un diamètre variant de 1 à 1 1/2 centimètre et une hauteur de 10 à 25 centimètres.

Si on introduit, à l'aide d'une boucle en fil fin de platine, vers le milieu de la hauteur de la flamme, de l'acide chlorhydrique dissous, ou du chlorure d'ammonium pur, la couleur de cette moitié supérieure se change immédiatement : elle vire au vert, et l'intensité de la coloration est en rapport avec la quantité de chlorure d'hydrogène ou d'ammonium introduite. Dans la flamme ainsi virée, l'analyse prismatique est impuissante à déceler la moindre trace du spectre sodique ou d'un hydrocarbure en combustion incomplète.

En substituant au brûleur de Bunsen un chalumeau de platine ou d'argent, préalablement débarrassé de toute poussière sodique, et au gaz de l'éclairage de l'hydrogène *convenablement purifié,* on observe que ce gaz brûle dans l'air *pur* avec une flamme tellement *incolore,* si peu lumineuse, que dans l'obscurité l'œil a peine à l'apercevoir. On ne saurait découvrir dans aucune partie de cette flamme le moindre indice de la *raie sodique* D, ou de *spectre continu.*

L'introduction du chlorure d'hydrogène ou d'ammonium pur dans l'hy-

drogène en combustion dans l'air pur, communique immédiatement à sa flamme incolore une teinte d'un jaune verdâtre, livide, analogue à celle que l'on observe en brûlant l'hydrogène dans le chlore. L'analyse prismatique de cette flamme ne permet pas d'y constater la présence de la raie sodique, ni de spectre continu.

Dans le dard d'un chalumeau de platine pur, débarrassé *intérieurement* et *extérieurement* de toute poussière sodique, alimenté par un mélange en proportions convenables de gaz de l'éclairage, ou d'hydrogène et d'air, ou d'hydrogène et d'oxygène purs, l'observation spectroscopique constate également l'absence complète de la raie sodique D, quelle que soit la partie de la flamme considérée. Après l'introduction de l'acide chlorhydrique qui altère fortement la couleur de ces flammes, on n'aperçoit aucune trace de raie sodique.

Pour compléter l'ensemble de ces constatations, je dois ajouter que, dans la salle tout à fait obscure et où l'air est *pur,* l'analyse prismatique ne permet pas de constater l'apparition d'aucun spectre, pas même l'apparence d'une lueur pour les deux tiers supérieurs d'une flamme d'un brûleur de Bunsen bien construit [1], terminé par un tube de platine, ou d'un dard de *dix* à *vingt-cinq centimètres* de longueur, émané d'un chalumeau de platine alimenté à l'air ou à l'oxygène purs. Il n'apparaît de spectre dans cette partie de la flamme ou du dard que si l'on y introduit un corps

[1] Lorsque le brûleur est mal construit, ce qui est très souvent le cas, la flamme, au lieu de consister en un *cône unique*, entouré d'une enveloppe à peine visible, mais très chaude, se compose de deux cônes, depuis sa base jusqu'à sa pointe : un cône interne, légèrement lumineux et *pourpré*, surmonté d'un second cône d'un *bleu pur* dans l'air pur, entouré à son tour d'une enveloppe à peine visible où s'achève la combustion du carbone. Dans la flamme de ce brûleur mal construit, le second cône réalise les conditions indiquées ci-dessus, c'est-à-dire l'absence de l'apparition d'aucun spectre, tandis que le cône interne donne par l'analyse prismatique le spectre incomplet des hydrocarbures en combustion sur lequel je reviendrai plus loin.

Quel qu'ait été le brûleur employé, j'ai toujours porté dans l'enveloppe externe, à peine visible de la flamme, le corps que je voulais répandre dans celle-ci pour en faire l'analyse prismatique.

solide fixe, et dans ce cas le spectre produit est *continu,* ainsi qu'on le sait.

En ce qui concerne le dard qui résulte de la combustion de l'hydrogène pur, *en excès,* dans l'oxygène également pur, sortant sous pression d'un appareil de platine, des observations constantes me permettent d'affirmer que, dans les parties de ce dard dont la température n'est pas assez élevée pour amener le platine en pleine fusion, l'analyse prismatique ne permet pas de voir de spectre. L'espace spectral est constitué exclusivement par une *bande obscure,* lors même que la largeur de la fente du collimateur du spectroscope dépasse la distance voulue pour la vision distincte des raies obscures du spectre solaire. Dès que la température du dard atteint le point de fusion du platine, l'hydrogène devient *incandescent;* il se colore en *bleu pâle* ou *d'azur.* L'analyse prismatique fait constater alors l'apparition d'un spectre continu, toutefois *sans formation* de bandes ou de raies. Il en est de même du tiers environ *supérieur* d'un dard dans lequel l'hydrogène n'est pas porté à l'incandescence. En effet, le dard qui sort d'un chalumeau oxhydrique sous pression plus ou moins forte, se compose de deux cônes superposés, comme c'est le cas d'un brûleur de Bunsen mal construit : d'un cône inférieur interne coloré en *bleu d'azur* dans l'air *pur,* s'emboîtant dans le cône supérieur absolument incolore lorsqu'il s'agit du dard oxhydrique formé d'hydrogène en *excès* et d'oxygène *purs.*

L'analyse prismatique de ce cône inférieur et interne fournit un spectre continu, dépourvu de bandes ou de raies, et dont l'éclat va en augmentant de la pointe jusqu'à la partie où la température est à son maximum et en état de maintenir l'iridium et le rhodium en pleine fusion. Je reviendrai plus loin sur ce sujet.

En substituant à l'hydrogène du gaz de l'éclairage ou un carbure hydrique très volatil, par exemple le naphte du pétrole ou tout autre à l'état de vapeur émanée d'un ajutage de platine, on observe des faits analogues pour le cône inférieur interne qui est également coloré en bleu. L'analyse prismatique de ce cône permet d'y constater un spectre continu à bandes et

à raies d'un incomparable éclat. Les bandes et les raies sont nombreuses. Vers la partie du cône inférieur où l'éclat du spectre est le plus éblouissant, la température est si élevée que le rhodium et l'iridium peuvent y être également maintenus en fusion. Je reviendrai plus loin sur ce spectre.

En résumé, qu'on fasse l'analyse prismatique de la partie du dard d'un chalumeau aérhydrique, du dard du chalumeau oxhydrique ou oxycarbohydrique, dans laquelle le platine commence à fondre, ou dans laquelle il est en pleine fusion, ou dans laquelle l'iridium peut être maintenu en fusion, qu'il n'y ait aucun spectre ou qu'il y en ait un d'éclatant, dans aucun cas, l'analyse prismatique ne permet de constater dans l'espace spectral la présence de la raie sodique D, lorsque l'air dans lequel les phénomènes se passent est pur, ou du moins présente un degré de pureté relative donné et que les éléments destinés à produire la flamme sont purs, enfin que les appareils eux-mêmes ne peuvent céder trace de sodium.

Je n'étonnerai certainement pas ceux qui ont pratiqué l'analyse spectrale en disant que j'ai rencontré les plus grandes difficultés pour constater, dans les conditions indiquées, les faits décrits ci-dessus, si simples qu'ils semblent.

Rencontrer à la fois de l'air au repos à l'extérieur et dans une salle close, même très vaste, est chose tellement rare, que presque tous les spectroscopistes admettent que la raie sodique D s'observe *toujours* dans un brûleur de Bunsen ou dans le dard du chalumeau alimenté à l'hydrogène.

Lorsqu'on a la chance d'avoir de l'air relativement pur, le mouvement qu'on est obligé de se donner dans la salle pour travailler trouble bientôt la pureté du milieu.

J'ai constaté que le temps utile à l'expérimentation exacte est très limité; il est au maximum d'une heure et demie journellement, et ce n'est guère que dans la matinée, de neuf à onze heures, lorsque l'air extérieur est depuis plusieurs jours saturé d'humidité, qu'on peut espérer le trouver à Bruxelles, à condition d'avoir eu soin de faire laver, *à grande eau,* le sol et les boise-

ries de la salle, la veille au soir, pour se débarrasser autant que possible des poussières déposées, d'y faire pénétrer ensuite de l'air saturé d'humidité, de *maintenir le sol mouillé,* de s'abstenir de traverser la salle et de n'être assisté que d'un seul aide ou d'un seul témoin. Dès que le sol est séché et que l'air de la salle est mis en mouvement par la marche, ou par des vibrations communiquées aux portes, aux volets des croisées et surtout à la voûte de la salle, la couleur d'un bleu foncé et pur, caractéristique de la flamme d'un brûleur de Bunsen, vire vers l'indigo pour devenir finalement d'un violet très prononcé, et même rougeâtre; on y remarque alors souvent des points brillants qui émettent une lumière jaune.

L'analyse prismatique de la flamme y fait reconnaître l'existence du sodium et du calcium d'une manière intermittente ou continue, suivant l'intensité du trouble de l'air. L'introduction de l'acide chlorhydrique dans cette flamme permet de voir le spectre du calcium avec une intensité relativement grande.

Dans l'air troublé par le mouvement, la flamme obscure de l'hydrogène *pur,* du dard aércarbohydrique ou oxhydrique, se colore manifestement en jaune, souvent même en rouge, et devient très lumineuse. La coloration et l'éclat de cette flamme croissent avec l'intensité du trouble [1].

Les difficultés contre lesquelles on a à lutter, lorsqu'il s'agit de constater la réalité des faits, ne proviennent pas seulement des impuretés que l'air commun peut renfermer, mais dépendent également de l'état de pureté des gaz employés et des appareils par lesquels on les fait passer ou au bout desquels on en détermine la combustion.

Il est indispensable que le gaz de l'éclairage, l'hydrogène, l'air et l'oxygène qui alimentent les chalumeaux, soient eux-mêmes complètement dépouillés de corpuscules sodiques ou calciques en suspension.

(1) Voir, à la fin de cette notice, l'*Essai sur la nature et la quantité de matières minérales solubles et insolubles existant dans l'air et dans l'eau de pluie à des moments et dans des conditions donnés.*

J'ai reconnu qu'un des meilleurs moyens et des plus sûrs d'avoir le gaz de l'éclairage, l'hydrogène, l'oxygène et l'air dépouillés de tout corps en suspension, consiste *à leur faire traverser de l'eau pure en ébullition, à les amener et à les conserver sur l'eau privée de matières volatiles et rendue alcaline par de la chaux ou de la baryte, pendant vingt-quatre heures au moins, au repos dans de grands gazomètres.*

Consommés ensuite, ils ne fournissent aucun indice de spectre sodique ou calcique.

Il est si difficile de priver des poussières en suspension l'air sec troublé par le *mouvement,* qu'on reconnaît manifestement la présence du sodium dans le dard d'un chalumeau en platine ou en argent, alimenté par l'hydrogène ou par le gaz de l'éclairage pur et l'air extérieur ou intérieur préalablement divisé et lavé par son passage au travers d'une soufflerie ou trompe à eau. Je ne suis parvenu à enlever à l'air extérieur ou intérieur, entraîné par une trompe à eau, le sodium qui est contenu dans les poussières insolubles en suspension, qu'en lançant cet air dans une chaudière en métal renfermant de l'eau pure *en ébullition.* En réglant l'introduction de l'air lavé, et l'ébullition de l'eau de manière à obtenir un mélange à peu près à volumes égaux d'air et de vapeur d'eau, la condensation de la vapeur, par son passage au travers d'un réfrigérant en étain parfaitement poli, entraîne le dépôt des poussières insolubles échappées au lavage par la trompe, au point d'obtenir, en se servant soit du gaz de l'éclairage, soit de l'hydrogène pur, un dard dans lequel l'analyse prismatique ne permet pas de constater la raie sodique, bien entendu lorsque l'*air de la salle* ou l'air d'*une cloche haute et relativement étroite,* A PAROIS MOUILLÉES, dans lequel on travaille, est lui-même complètement dépouillé de poussières sodiques.

La vapeur d'eau, en se condensant, entraîne donc les poussières insolubles suspendues dans l'air fourni par la soufflerie ou la trompe.

J'ai tenté un essai sur une très grande échelle, dans le but de me rendre compte du poids des poussières sodiques éliminées ainsi. J'ai opéré par un

vent modéré du sud, sur de l'air puisé dans la rue que j'habite, orientée de l'est à l'ouest, à 9 mètres au-dessus du sol, qui est à 50 mètres environ au-dessus du niveau moyen de la rivière qui traverse la ville, et à 67 mètres au-dessus du niveau de la mer. Pendant le fonctionnement de l'appareil, j'ai eu soin de m'assurer, à plusieurs reprises, qu'après la condensation de la vapeur d'eau, l'air entraîné était absolument privé de poussières sodiques.

J'ai reçu l'eau condensée, à mesure de sa production, dans un double filtre de papier, privé, par un traitement convenable, de toute trace de matières minéralifères, et contenu dans un entonnoir de platine couvert. J'ai trouvé que la carbonisation en vase clos et l'incinération à la plus basse température possible, du double filtre au travers duquel avaient passé *dix litres* d'eau, après un fonctionnement de la trompe pendant soixante heures, ne laissent que $0^{gr}000.23$ de cendre brune ferrugineuse, soit 23/100000000 de son poids, en supposant, bien entendu, qu'aucune trace [1] de la matière en suspension n'ait été retenue par le réfrigérant en étain parfaitement poli. Le volume de l'air refoulé par la trompe dans l'appareil distillatoire s'est élevé à environ *dix-sept mètres cubes.*

Quoique l'eau eût été recueillie dans un flacon de verre, il m'a été impossible d'y découvrir, par l'analyse spectrale, le moindre indice de la raie sodique. La trompe avait donc privé l'air de *composés sodiques solubles;* en revanche, la cendre brunâtre, mouillée préalablement d'acide chlorhydrique préparé à l'instant même dans le platine et introduite au bout d'une boucle en fil fin de platine récemment rougi dans la flamme de l'hydrogène, l'a immédiatement colorée en *jaune intense,* et au spectroscope j'ai reconnu la présence du *calcium* et du *sodium.*

La dernière cause des difficultés qu'on rencontre dans l'analyse spec-

[1] Un filtre de bon papier, traité successivement à l'eau acidulée par les acides chlorhydrique et fluorhydrique, et enfin à l'eau pure, ne laisse aucune trace pondérable de cendre à l'incinération.

trale, lorsqu'il s'agit de résoudre les questions de principe, réside dans les appareils auxquels on est obligé de recourir pour produire les flammes.

En ce qui concerne le platine, l'expérience m'a démontré que par la fusion et l'affinage, on le prive complètement de sodium.

En effet, je ne suis pas parvenu à constater la formation de la raie sodique en refondant dans l'air, au chalumeau oxhydrique, du platine purifié. J'ai observé, à plusieurs reprises, que du platine qui avait été fondu dans un creuset de chaux, étant ensuite refondu au gaz oxhydrique, donne un spectre *très fugitif* du calcium. Quoi qu'il en soit, transformé en feuille ou en fil, la refonte dans l'air le dépouille de calcium.

Le platine conservé quelque temps à l'air, *à l'abri des poussières en suspension,* porté ensuite dans la flamme d'un brûleur de Bunsen ou dans la flamme de l'hydrogène, colore instantanément ces flammes en jaune et fournit la raie sodique, mais jamais le spectre calcique, même en présence de l'acide chlorhydrique. Le fait de la coloration en jaune de ces flammes, constaté d'abord par MM. Bunsen et Kirchhoff, est connu de tous les spectroscopistes. *Cette coloration disparaît dès que le métal est chauffé au blanc.*

Le platine abandonné à l'air *extérieur* ou *intérieur,* sans être mis à l'abri des poussières qui y sont en suspension, introduit dans la flamme d'un brûleur de Bunsen ou dans la flamme de l'hydrogène, colore ces flammes en jaune dès qu'il est rougi; cette coloration perdure tant que le platine n'a pas été amené en pleine fusion et affiné sur de l'oxyde de calcium, ou bien qu'il n'a pas été traité à chaud par un mélange d'acides fluorhydrique et chlorhydrique dilués dans leur poids d'eau. J'ai reconnu que les poussières *insolubles* dans l'eau, suspendues dans l'air à l'intérieur et à l'extérieur de la ville de Bruxelles, renferment, outre des matières organiques sodées, du silicate d'aluminium, de calcium, de fer et de sodium, du carbonate de calcium, de la silice sablonneuse. J'y ai cherché le potassium sans pouvoir le découvrir.

L'expérience m'a enseigné que les tubes et les ajutages de platine desti-

nés aux recherches spectroscopiques exactes doivent être conservés à l'abri des poussières de l'air, et qu'avant de s'en servir il est indispensable de leur faire subir un lavage par un mélange d'acides fluorhydrique et chlorhydrique dilués, et ensuite à l'eau pure. J'ai constaté, en effet, que c'est à l'état de silicate fondu que le sodium reste à la surface du platine, couvert de poussière, et qui a été chauffé au blanc.

J'ai dit plus haut que le platine pur, conservé quelque temps à l'air, *à l'abri des poussières en suspension,* colore en jaune la flamme d'un brûleur de Bunsen et fournit la raie sodique.

J'ai institué des recherches pour me rendre compte de ce fait, et j'ai constaté que le platine *pur,* à l'état de fil, de feuille ou de mousse, peut être maintenu très longtemps dans l'air extérieur saturé d'humidité et dans un courant d'air sortant d'un gazomètre où ce fluide a été conservé vingt-quatre heures sur l'eau, et, partant, saturé de vapeur d'eau, sans acquérir la propriété de colorer la flamme de l'hydrogène en jaune et de donner la moindre trace de raie sodique.

Il en est de même de l'air purifié en le lançant dans une chaudière de métal renfermant de l'eau en ébullition, ainsi que je l'ai exposé ci-dessus. Cet air est tellement privé de sodium que non seulement on peut y abandonner du platine sans qu'il lui emprunte du sodium, mais qu'on peut y opérer une décharge d'une puissante bobine d'induction, entre des sphéroïdes de platine ou de platine couvert d'iridium privés de sodium, sans que l'analyse prismatique de cette décharge permette de constater parmi les raies atmosphériques l'apparition des raies sodiques [1]. Cette apparition

[1] J'ai exécuté cette recherche dans un appareil dont les dispositions sont connues. Il consiste, en effet, dans un tube de verre *dur*, incolore, de 12 centimètres de longueur sur 8 centimètres de diamètre intérieur et 10 centimètres de diamètre extérieur.

Un disque de verre dur, dépoli et douci sur une de ses faces, de 2 centimètres d'épaisseur et de 10 centimètres de diamètre, était fixé sur chaque bout ouvert du tube à l'aide d'armatures reliées entre elles par des tringles métalliques à vis, dont les bouts étaient munis d'écrous taraudés et serrants. Chaque disque est percé à son centre d'une ouverture

s'observe toujours dans la décharge effectuée dans l'air *dit pur, lors même que l'hydrogène et le gaz de l'éclairage peuvent y brûler sans que l'analyse prismatique des flammes y dénote la présence du sodium.* Dans l'exposé de l'étude spectroscopique du lithium, je reviendrai sur ce dernier fait.

très légèrement conique, de 1 centimètre environ de diamètre, dans laquelle était soigneusement rodé un bouchon d'argent pur, terminé extérieurement par un petit anneau destiné à être mis en contact, soit avec une bobine, soit avec son condensateur. Dans le bout des bouchons coniques d'argent, traversant les disques, on avait foré une cavité cylindrique profonde et de 1 1/2 millimètre de diamètre, taraudée, servant d'écrou à l'un des bouts d'un fil de platine de même diamètre, terminé en vis. L'autre bout du fil de platine était muni d'un sphéroïde de même métal, de 3 millimètres de diamètre, ou d'un sphéroïde de platine, couvert complètement de blanc d'iridium agglutiné au chalumeau oxycarbohydrique.

En faisant pénétrer plus ou moins les bouts des fils de platine dans l'écrou taraudé des bouchons d'argent, introduits à frottement dans les disques, on réglait la distance entre les sphéroïdes de platine. Lors des expériences, j'ai fait varier cette distance entre 5 et 10 millimètres.

Au centre de l'espace compris entre l'ouverture pratiquée dans chaque disque et la paroi interne du tube, on a foré une seconde ouverture de 6 millimètres de diamètre, dans laquelle on a usé à l'émeri une branche d'un robinet en verre dur, de manière à munir chaque disque d'un robinet destiné à amener, dans le tube, l'air devant être soumis à la décharge électrique.

Sauf les bouchons d'argent terminés par des fils et des sphéroïdes de platine servant d'électrodes, l'appareil se composait de verre dur, dont toutes les parties juxtaposées étaient usées et doucies à l'émeri, et maintenues par la pression les unes contre les autres, de manière à constituer un espace parfaitement clos, en état de conserver, à la pression de l'atmosphère, l'air qui y était contenu.

Pour enlever à l'appareil toute trace de composé sodique libre, j'ai pris les dispositions suivantes :

Après avoir lavé un grand nombre de fois, à l'eau pure, l'appareil privé de ses bouchons coniques d'argent et pendant que ses parois étaient encore mouillées, je l'ai mis, par un des robinets y adaptés, en rapport avec le gazomètre contenant l'air que je voulais soumettre à l'essai, et j'y ai fait passer un courant rapide de cet air. J'ai fixé ensuite les bouchons coniques d'argent terminés par des fils et des sphéroïdes de platine qui venaient d'être lavés d'abord à l'acide fluorhydrique dilué, puis à l'eau pure, distillés et recueillis dans le platine.

Les sphéroïdes de platine pur ou de platine couvert de blanc d'iridium ayant été au préalable placés à une distance voulue, et l'appareil ayant été fixé *verticalement* devant et aussi près que possible de la fente du spectroscope, j'ai fait éclater successivement des

Dès que l'analyse prismatique permet de constater dans une flamme brûlant dans l'air *au repos,* ou *en mouvement,* la présence du sodium, cet air communique au platine, quel que soit son état, la faculté de colorer cette flamme en jaune. La mousse de platine jouit de cette propriété au plus haut degré.

Le temps nécessaire pour la condensation du sodium sur le platine est très variable; il suffit de dix à quinze minutes pour l'air ordinaire du *laboratoire,* tandis que plusieurs jours d'exposition sont nécessaires pour obtenir le jaunissement de la flamme lorsque l'air ne renferme que des traces fugitives de sodium.

étincelles et des décharges électriques entre les sphéroïdes, pendant qu'un courant de l'air à examiner traversait l'appareil.

Ce courant d'air a été fourni :

1° Par un gazomètre dans lequel l'air extérieur, lavé simplement à la trompe, avait séjourné pendant vingt-quatre heures sur de l'eau rendue alcaline par de l'hydroxyde de baryum;

2° Par un gazomètre dans lequel se rendait directement l'air injecté par une trompe à eau, dans de l'eau en ébullition contenue dans une chaudière de cuivre surmontée d'un chapiteau en communication avec un réfrigérant en étain, maintenu à basse température, par de l'eau froide renouvelée, pour condenser la vapeur d'eau mêlée à volume à peu près égal à l'air injecté.

En agissant ainsi, j'ai reconnu que l'analyse prismatique soit de l'étincelle, soit de la décharge, quelque fortes qu'elles aient été, a fourni un espace spectral privé *absolument* de la double raie D. Pour l'étincelle longue ou courte, j'ai constaté exclusivement le spectre des raies atmosphériques, et pour la décharge *forte* le spectre de ces dernières raies près desquelles sont venues se juxtaposer des raies *brillantes,* dues au platine ou à l'iridium, suivant la nature de la surface des sphéroïdes employés.

Comme analyseur, j'ai employé successivement le spectroscope à vision directe de M. Hilger, le spectroscope de Steinheil, enfin le grand spectroscope de M. Duboscq, muni de trois prismes.

L'absence de la raie sodique jaune dans le spectre de la décharge électrique effectuée au sein de l'air saturé d'humidité et purifié par les moyens exposés ci-dessus, a surpris des spectroscopistes auxquels j'ai communiqué mes observations. Je dirai à l'appui de la parfaite exactitude de cette recherche, que lors de la revision de mes études spectroscopiques avec M. Depaire, nous avons été à même de constater, à plusieurs reprises, que dans l'espace spectral de la décharge effectuée dans l'air de son cabinet de spectroscopie à peu près saturé d'humidité, il nous a été impossible d'apercevoir la raie jaune sodique.

Le platine, même à l'état de *mousse,* conservé à l'air sec et au repos d'une armoire vitrée, dans lequel l'analyse prismatique est impuissante à déceler la puissance du sodium, n'acquiert pas la faculté de colorer la flamme en jaune, après un grand nombre de jours d'exposition; mais l'analyse spectroscopique de la flamme *non virée* permet d'apercevoir la raie sodique D d'une faible intensité.

Il résulte de ces observations que c'est bien l'air qui dépose le sodium sur le platine.

L'argent se conduit comme le platine. Convenablement affiné, ainsi que je l'ai suffisamment exposé, il ne fournit trace de spectre sodique. Après

Recherchant un jour s'il est possible de se procurer un composé de magnésium privé de sodium au point de ne plus fournir la raie sodique par l'analyse prismatique de la décharge saturée de magnésium, nous avons non seulement constaté la possibilité de réaliser cette séparation radicale, mais nous avons reconnu en même temps que l'air ambiant, remplissant le tube dans lequel nous opérions, était privé de sodium.

Dans l'espoir de pouvoir me renseigner sur la nature de la substance qui communique parfois à l'hydrogène de l'électrolyse de l'eau ou de la décomposition de l'acide sulfurique dilué par le zinc ou le zinc plombé, la faculté de brûler avec une flamme d'un *jaune rougeâtre*, j'ai rempli l'appareil décrit ci-dessus avec de l'hydrogène présentant cette propriété; pendant que le courant le traversait, j'ai fait l'analyse prismatique de la décharge électrique, faible ou forte, effectuée dans le gaz.

J'ai observé ainsi qu'à côté de la raie sodique et des raies C et F de l'hydrogène, l'espace spectral présentait quelques faibles raies, bandes rouges et vertes très brillantes, ressemblant à s'y méprendre à des raies, bandes de l'azote, et dont la position coïncidait avec celles de l'azote.

La présence de l'azote s'explique, l'hydrogène étant recueilli et conservé sur l'eau aérée.

Ayant remplacé le gaz par de l'hydrogène privé de la propriété de brûler avec une flamme légèrement éclairante, j'ai constaté par l'analyse prismatique de la décharge effectuée dans cet hydrogène, l'absence de la raie sodique dans l'espace spectral, mais la présence au moins aussi prononcée des faibles raies rouges et vertes observées dans le gaz doué de la faculté de brûler avec une flamme éclairante.

La nature de la substance qui communique, dans certains cas, à l'hydrogène la propriété de brûler avec une flamme rougeâtre, reste donc à découvrir.

avoir été abandonné dans l'air dans lequel l'analyse prismatique d'une flamme permet d'observer une raie sodique fortement colorée en jaune, il imprime à la flamme d'un brûleur de Bunsen une teinte jaune prononcée et fournit une raie sodique intense. Cette coloration disparaît rapidement; mais si le métal est couvert de poussières atmosphériques, il communique à la flamme une coloration jaune, qui persiste tant qu'il n'a pas été fondu et suffisamment affiné sur de l'oxyde de calcium.

Les tubes et ajutages d'argent, conservés dans l'air, doivent être soigneusement lavés à l'eau acidulée à l'acide fluorhydrique d'abord, puis à l'acide chlorhydrique et ensuite à l'eau pure.

Le charbon de cornue le mieux purifié se conduit absolument comme le platine et l'argent. Il condense du sodium. On doit le conserver *dans des vases bouchés à l'émeri* et ne s'en servir qu'après l'avoir chauffé *à blanc.*

Le platine, l'argent et le charbon, conservés *à l'abri des poussières de l'air,* dans des armoires, dans des cages vitrées bien fermées, sous des cloches, etc., condensent du sodium à leur surface. Le sodium est évidemment dû à l'air extérieur qui s'échange continuellement, par *diffusion,* avec l'air intérieur des armoires, des cages et des cloches. La liquéfaction rapide des composés très hygrométriques, exposés dans ces atmosphères confinées, prouve la vitesse avec laquelle s'accomplit la diffusion. Ce fait, du reste, est connu de tous ceux qui enferment des corps desséchants dans les caves les mieux closes, pour préserver des instruments ou des produits chimiques de l'action de la vapeur d'eau de l'air qui s'y renouvelle sans cesse.

L'expérience m'a prouvé qu'*il est nécessaire de mouiller la surface interne des tubes et ajutages en métal ou en caoutchouc destinés à conduire les gaz des réservoirs aux appareils et de ne jamais se servir de tubes en caoutchouc désulfurés en les tenant dans une solution diluée et bouillante d'hydroxyde de sodium.* Pour avoir procédé un jour à cette désulfuration, j'ai perdu beaucoup de temps à rechercher la cause de la présence abondante du sodium. La soude pénètre dans le caoutchouc; le gaz de l'éclairage, en attaquant celui-ci,

se charge de sodium en passant par un tube de caoutchouc désulfuré par de l'hydrate de sodium, quoique le tube ait été lavé à l'eau acidulée par de l'acide acétique et séché ensuite.

C'est en me fondant sur les faits et les considérations qui précèdent que j'ai cherché à résoudre la question de savoir s'il est possible d'obtenir des métaux et des composés métalliques qui, portés à la température la plus élevée possible, ne fournissent pas, à l'analyse prismatique, le spectre caractéristique du sodium, et si on peut ramener ainsi, les uns aux autres, les spectres des métaux, ou du moins déterminer l'apparition des raies caractéristiques du spectre d'un métal à l'aide d'un composé d'un autre métal.

Avant d'exposer mes recherches sur les spectres des métaux sur lesquels ont porté mes investigations, je dois faire connaître les moyens employés pour les réduire en vapeur et les instruments qui m'ont servi.

DES MOYENS EMPLOYÉS POUR RÉDUIRE EN VAPEUR LES MÉTAUX ET LEURS COMPOSÉS.

J'ai eu recours successivement à tous les moyens connus actuellement pour atteindre ce but. Ces moyens sont l'*introduction* de ces corps :

1° Dans l'enveloppe extérieure de la flamme d'un brûleur de Bunsen;

2° Dans l'enveloppe extérieure de la flamme de l'hydrogène pur émané d'un *chalumeau* à ajutage de platine;

3° Dans le dard du chalumeau aérhydrique formé d'air et d'hydrogène purs;

4° Dans le dard de l'hydrogène pur porté à l'*incandescence* par l'introduction de l'oxygène;

5° Dans le dard du gaz de l'éclairage privé simplement de son pouvoir éclairant par l'introduction de l'oxygène;

6° Dans le cône interne du gaz oxhydrique;

7° Dans le cône interne du gaz oxycarbohydrique;

8° Dans l'*étincelle d'induction* de 2 à 5 millimètres de longueur de bobines: a) *sans condensateur;* b) *avec condensateur,* donnant respectivement des étincelles de *cinq,* de *quinze* et de *quarante-cinq* centimètres de longueur, les corps étant, soit à l'état solide, soit à l'état fondu, soit à l'état de solution dans l'eau pure ou dans l'eau acidulée, au sein de l'air ou de l'hydrogène;

9° Dans la *décharge* de *cinq* à *dix* millimètres de longueur de bobines donnant des étincelles de *quinze* et de *quarante-cinq* centimètres de longueur, accouplées avec *une* ou avec *cinq* très grandes bouteilles de Leyde, les corps étant à l'état solide ou à l'état de solution dans l'eau acidulée, au sein de l'air ou de l'hydrogène;

10° Dans l'*arc électrique* produit successivement entre des électrodes de *carbone pur :* 1° par *trente,* par *cinquante,* par *cent,* par *deux cents* éléments de Bunsen *du plus grand modèle;* 2° par une batterie se composant de *trente-trois* boîtes d'accumulateurs Julien, donnant aux bornes de la lampe 10 ampères et 30 volts, et un arc de 9 millimètres de longueur sur 8 millimètres de largeur; 3° par un dynamo Gramme et un dynamo Siemens qui, étant accouplés, donnent aux bornes de la lampe 28 à 30 ampères et 60 à 80 volts, et un arc de 2 $^1/_2$ *centimètres* de longueur sur *8 millimètres* de diamètre; 4° par un dynamo destiné à un *essai* d'éclairage dont la puissance lumineuse était évaluée à *dix mille bougies* [1].

Ces moyens ayant déjà été utilisés et leur application étant connue, je puis borner mon exposé à l'indication de quelques faits auxquels une longue pratique m'a conduit.

DE LA POSITION A DONNER AUX FLAMMES POUR L'OBSERVATION DE LEURS SPECTRES.

MM. Bunsen et Kirchhoff prescrivent de poser *devant* la fente du colli-

[1] Dans les notices consacrées aux spectres lumineux du sodium, du lithium, du calcium, du strontium, du baryum et du thallium, j'entre dans des détails sur l'emploi que j'ai fait de l'arc des différentes batteries et des dynamos.

mateur la flamme obscure d'un brûleur à gaz ou la flamme de l'hydrogène, et d'introduire dans le centre de la partie extérieure de ces flammes qui regarde cette fente, le fil, la boucle ou la spire de platine auquel adhère le composé qu'il s'agit de répandre à l'état de vapeur dans l'enveloppe extérieure de ces flammes.

Il est indubitable que, par l'analyse prismatique de cette mince couche de vapeur rendue incandescente, on peut se procurer des spectres de flamme qui ne laissent rien à désirer au point de vue de la netteté, lorsque l'intensité lumineuse ainsi obtenue est suffisante; mais cette dernière condition ne se réalise qu'en tant qu'on ait affaire à des corps très volatils. Il n'en est plus de même pour les composés peu volatils. Dans ce cas, il m'a paru préférable de placer les flammes sur le côté du collimateur, de manière que le bord *droit* ou *gauche* des flammes coïncide exactement avec la fente et que le centre de ce bord soit dans l'axe même du collimateur. En agissant ainsi, on a la somme de toutes les radiations résultant de l'introduction d'un composé réduit à l'état de vapeur dans le centre de l'enveloppe extérieure des flammes. Pour se convaincre que, par ce moyen de procéder, il y a augmentation d'intensité lumineuse, il suffit de comparer le spectre du chlorure de baryum dans les deux positions d'une même flamme, soit d'un brûleur de Bunsen, soit de l'hydrogène. Je sais que dans cette condition, toutes les radiations ne sont pas à un même foyer; mais le même inconvénient se présente dans le procédé généralement suivi, par la raison qu'en introduisant la substance à volatiliser, on dépasse presque toujours l'enveloppe obscure et qu'on pénètre trop avant dans la flamme. Je reconnais volontiers que l'emploi du moyen auquel j'ai eu recours est moins commode que la méthode actuellement pratiquée, et qu'il faut une certaine habitude pour le pratiquer rapidement. La difficulté qu'il présente dans son exécution est une grande garantie pour l'exactitude du résultat. Il est, en effet, indispensable que la flamme soit placée de manière que le centre de son enveloppe obscure se trouve exactement dans l'axe du colli-

mateur, ce qui présuppose une immobilité complète de la flamme, immobilité difficile à réaliser dans une salle où l'air est plus ou moins en mouvement, mais cependant qu'on obtient en recourant à des écrans qui soustraient la flamme aux courants d'air, ou mieux encore en opérant à l'aide d'un *dard* aérhydrique ou *dard* aércarbohydrique sortant, à *pression constante* de 2 ou 4 centimètres d'eau, d'un chalumeau terminé par un ajutage de platine percé d'une ouverture d'un demi à un millimètre de diamètre. Dans cette position de flamme, lorsque la fente est suffisamment étroite, on est, autant que possible, à l'abri des radiations obliques, et l'espace spectral, sillonné ou non de raies, est toujours obscur. Par la méthode ordinaire, le spectre continu apparaît tellement souvent que tous les spectroscopistes représentent l'espace spectral de potassium et de sodium avec un spectre continu, quoique j'aie constaté avec certitude que cet espace sillonné par la double raie sodique D ou par les raies potassiques en est complètement dépourvu, lors même que les composés potassiques et sodiques sont répandus dans l'hydrogène porté près de l'incandescence, comme c'est le cas du chalumeau oxhydrique alimenté d'une quantité convenable d'oxygène.

Pour trouver le plus facilement possible la position à donner aux flammes, j'ai pris les dispositions suivantes :

J'ai déposé, d'une part, le brûleur de Bunsen, le chalumeau à hydrogène, le chalumeau aérhydrique, oxhydrique ou oxycarbohydrique, entouré d'écrans pour les garantir contre tout mouvement latéral d'air, sur une planchette placée sur l'établi d'un fort trépied de photographe servant de support au spectroscope. Cette planchette, dont la longueur est près de la moitié de largeur de l'établi, se meut, à l'aide d'une vis sans fin, normalement à l'axe du collimateur du spectroscope. A cet effet, la vis s'engage dans un écrou qui est attaché et tourne librement, par son collet, dans une virole fixée sur le *côté gauche* de l'établi.

J'ai déposé, d'autre part, le support destiné à l'introduction des composés dans l'enveloppe externe des flammes, sur une seconde planchette, occupant

la moitié droite de l'établi. Cette seconde planchette se meut aussi normalement à l'axe du collimateur. Elle est munie, à cet effet, d'une vis sans fin, s'engageant dans un écrou attaché et tournant librement, par son collet, dans une virole fixée sur le *côté droit* de l'établi.

De cette façon, la vis sans fin de la planchette de *gauche* fait avancer ou reculer, de *gauche* à *droite,* le brûleur ou le dard placé sur elle, tandis que la rotation imprimée à la vis sans fin qui s'engage dans l'écrou fixé à la planchette de *droite* fait avancer ou reculer de *droite* à *gauche* le porte-objet qui est déposé sur elle.

Le pas des vis étant très fin, *un millimètre au plus,* on peut amener, avec une grande précision, dans l'axe du collimateur du spectroscope, les radiations de la vapeur incandescente qu'on veut produire pour les soumettre à l'analyse prismatique.

Ce dispositif permet de mouvoir soit la flamme, soit le porte-objet, sans que l'observateur quitte des yeux l'oculaire du spectroscope, ce qui est indispensable lorsqu'il ne dispose que de petites quantités de matière, qu'il travaille seul pour ne pas altérer la pureté relative de l'air, et enfin qu'il veut se mettre à l'abri de l'erreur qui résulte de la position d'une raie provenant du mouvement transversal de la flamme.

L'expérience m'a démontré que, pour se mettre absolument à l'abri d'un spectre continu, il est indispensable de se soustraire complètement aux radiations du porte-objet amené à l'incandescence. Ces radiations se propagent plus loin qu'on le pense généralement. Dans bien des cas, elles s'élèvent au-dessus du support au delà de 2 centimètres. On atteint à ce résultat en introduisant le composé dans la flamme à *deux centimètres* au moins au-dessous du niveau de la fente destinée à laisser passer les radiations et en disposant devant la fente du collimateur des feuilles de platine mobiles qu'on écarte ou qu'on rapproche à volonté, suivant la hauteur du faisceau lumineux qu'on veut laisser pénétrer par la fente. Du reste, beaucoup de spectroscopes sont actuellement munis d'un dispositif remplissant ce

but, et notamment les grands instruments construits par M. Hilger.

Je me suis déjà suffisamment expliqué sur le brûleur de Bunsen; je puis donc me dispenser d'en parler de nouveau.

Du chalumeau. — Quant à l'appareil employé pour obtenir soit la flamme de l'hydrogène ou le dard aérhydrique, ou le dard oxhydrique, ou le dard aércarbohydrique, ou le dard oxycarbohydrique, il a consisté dans un tube de platine, d'argent, ou de cuivre, suivant les circonstances, courbé, vers son extrémité libre, à angle droit, surmonté d'un ajutage de *platine,* d'*argent* ou d'*or pur*. L'ajutage était percé d'une ouverture d'un *demi* ou d'*un millimètre* environ de diamètre, d'après la longueur de la flamme que je voulais obtenir à pression constante, de deux ou de *quatre centimètres* d'eau, mesurée à l'aide d'un manomètre interposé entre le chalumeau et les gazomètres. J'ai eu recours à un ajutage de platine percé d'une fente de *deux dixièmes de millimètre* environ de largeur sur 1 centimètre de longueur, lorsque je voulais obtenir une simple lame d'hydrogène enflammé. Avant d'être adaptés au tube recourbé, les ajutages ont toujours été lavés successivement à l'eau acidulée à l'acide fluorhydrique, à l'eau acidulée à l'acide chlorhydrique, puis à l'eau pure et enfin chauffés au rouge.

Pour me garantir contre les explosions, je me suis servi, *comme chalumeau,* de l'appareil, parfaitement connu, employé par M. G. Matthey pour la soudure autogénique du platine. Le mélange des gaz utilisés s'y règle à volonté, grâce aux robinets qui y sont adaptés.

Je crois devoir rappeler qu'il est indispensable de *laver* et de *tenir humectées* d'eau pure toutes les surfaces internes du chalumeau pour empêcher la présence et, par suite, l'entraînement de poussières sodiques adhérentes. Le tube terminal du chalumeau était fixé dans une pince se mouvant à crémaillère sur un support vertical. Les dispositions étaient telles que je pouvais, à volonté, avoir, à une hauteur déterminée, un jet *vertical, horizontal* ou *incliné,* suivant les nécessités auxquelles j'avais à satisfaire.

Dans la notice sur *la position* de la raie thallique du spectre de flamme et du spectre électrique, je m'étends longuement sur l'emploi du dard du chalumeau aérhydrique ou aércarbohydrique.

Des gaz employés. — Dans toutes mes recherches de *principe,* j'ai employé exclusivement de *l'air* de l'*oxygène,* de l'*hydrogène* et du *gaz* de *l'éclairage* emmagasinés depuis *vingt-quatre* heures *au moins* dans de grands gazomètres, sur de l'eau de source privée de matières organiques, rendue alcaline par de la chaux ou de la baryte pour absorber l'anhydrique carbonique. Le gazomètre destiné à contenir l'oxygène était celui de Pepys; sa capacité était d'un mètre cube environ; il était construit en cuivre rouge, et pouvait résister à une pression de cinq atmosphères. Les gazomètres destinés à servir de réservoir à l'air, à l'hydrogène, au gaz de l'éclairage étaient à *cloche* parfaitement équilibrée par des contrepoids; ils étaient confectionnés en tôle de fer zingué; leur capacité était de *cinq mètres cubes* environ et ils étaient placés dans le sous-sol de la vaste salle d'expérience, où l'eau alcaline contenue dans le réservoir était mise, pendant l'hiver, à l'abri de la congélation.

Tous les tubes de raccordement des gazomètres au chalumeau étaient de plomb. Ils étaient longs et très flexibles, de manière à se prêter aisément à toutes les exigences. Ils avaient été lavés successivement à l'eau ammoniacale, à l'eau pure, puis à l'eau acidulée par l'acide sulfurique; enfin à l'eau pure, en ayant soin de laisser leur paroi interne mouillée.

Ce n'est que dans les conditions que je viens d'exposer que je suis parvenu à me procurer de l'air, de l'oxygène et de l'hydrogène dépouillés complètement de sodium. J'ai trouvé constamment privé de sodium le gaz de l'éclairage puisé directement à la canalisation.

De l'air. — J'ai exposé déjà les moyens auxquels j'ai eu recours pour obtenir de l'air débarrassé de poussières sodiques; je n'y reviendrai pas.

De l'oxygène. — L'oxygène a été préparé par l'action de la chaleur sur un mélange de chlorate de potassium et d'*oxyde rouge de manganèse, calciné et lavé.* Avant de le laisser pénétrer dans le gazomètre rempli d'eau alcaline, on l'a fait passer au travers de trois très grands flacons tubulés, contenant le premier une solution concentrée d'hydrate de potassium et les deux autres de la pierre ponce concassée imbibée d'une solution saturée du même hydroxyde. Après vingt-quatre heures de repos, il est privé de toute trace de composé potassique ou sodique.

De l'hydrogène. — J'ai rencontré des difficultés extrêmes à me procurer de l'hydrogène pur, c'est-à-dire brûlant dans l'*air pur* avec une flamme *obscure* et ne donnant ni raie sodique ni indice de spectre continu.

Je commencerai par avouer que j'ai complètement échoué dans toutes les tentatives que j'ai faites pour obtenir de l'hydrogène brûlant avec une flamme obscure, lorsque je le consumais à mesure que je le produisais. Ainsi l'hydrogène provenant de l'électrolyse de l'eau acidulée à l'aide de l'acide sulfurique, en présence du zinc pur amalgamé pour retenir l'oxygène, ne réalise pas cette condition. Il faut de toute nécessité lui faire traverser l'eau pure *en ébullition,* condenser la vapeur d'eau dans un réfrigérant métallique, le recueillir et le conserver au moins vingt-quatre heures sur de l'eau pure. J'en dirai autant de l'hydrogène préparé à l'aide du zinc et de l'acide sulfurique dilué au dixième. Quel que soit le degré de pureté du métal, de l'acide et de l'eau, l'hydrogène produit, allumé au bout d'un ajutage de platine privé de poussière et qui a été chauffé à blanc, puis rapidement refroidi, brûle dans l'air pur, avec une flamme teintée de jaune *rougeâtre,* s'il n'a pas traversé de l'eau pure en ébullition, et si ensuite il n'a pas séjourné sur l'eau pure.

L'hydrogène employé pour toutes mes expériences de principe a été obtenu à l'aide du zinc préparé expressément pour ces recherches, et dont la quantité consommée a dépassé 40 kilogrammes. Il était privé de toute

trace de charbon, d'arsenic et d'autres substances susceptibles de former une combinaison gazeuse. Il provenait de calamines pures et avait été redistillé en grand avec de l'oxyde de zinc fortement calciné pour éliminer toute trace de charbon, et condensé dans un récipient en argile réfractaire [1].

J'ai facilité le dégagement d'hydrogène en faisant réagir le zinc sur de l'eau pure, bouillie, à laquelle on ajoutait petit à petit de l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau *saturée de sulfate de cuivre,* de manière à obtenir un courant régulier de gaz.

En plaçant le vase à dégagement, de verre et le plus souvent de plomb, dans un bain d'eau constamment renouvelée pour empêcher l'élévation de la température, on peut obtenir ainsi de l'hydrogène privé d'acide sulfureux ou d'acide sulfhydrique. Du reste, lors de mes premiers essais, j'ai eu soin, avant de laisser pénétrer l'hydrogène dans le gazomètre, de le faire passer au travers d'un très grand flacon entièrement rempli de pierre ponce concassée en très menus fragments et mouillée d'une solution d'hydrate de potassium et d'un second très grand flacon également rempli de petits

[1] L'hydrogène servant à alimenter le chalumeau aérhydrique a été obtenu à l'aide du zinc de calamines pures, maintenu longtemps en fusion, sous une agitation continue, avec 5 p. c. de son poids de litharge pulvérisée après avoir été fondue. L'alliage de zinc et de plomb produit ainsi est privé de toute trace de carbone ; il attaque l'acide sulfurique dilué au 1/10 avec une facilité extrême et fournit l'hydrogène qui, après avoir séjourné vingt-quatre heures dans un gazomètre en contact avec de l'eau de source privée de matière organique, rendue alcaline, brûle avec une flamme obscure dans l'air pur. Après avoir constaté que l'hydrogène obtenu par l'action du zinc plombé sur l'acide sulfurique dilué se dépouille complètement, par son séjour sur l'eau alcaline, de la faculté qu'il possède de brûler avec une flamme très légèrement éclairante, j'ai consommé directement cet hydrogène pour l'usage du chalumeau aérhydrique. Mais, dans ce cas, j'ai toujours interposé entre le flacon de plomb producteur du gaz, muni de robinets de fermeture, et le chalumeau destiné à sa consommation, un flacon de verre à *deux* robinets de fermeture, de 12 litres de capacité, remplis de menus cassons de pierre ponce, mouillés d'une solution saturée d'hydroxyde de potassium, et un gazomètre à cloche en zinc, *équilibré*, de 1 mètre cube de capacité, flottant sur de l'eau de source, rendue alcaline par de la baryte.

cassons de pierre ponce mouillés d'une solution de sulfate d'argent dans de l'eau fortement acidulée par l'acide sulfurique. Lorsque le dégagement d'hydrogène n'a pas dépassé *cent litres par heure,* et qu'on a eu soin de maintenir à basse température le vase à dégagement de verre ou de plomb, il m'a été impossible de constater la formation soit du sulfite ou du sulfure de potassium, soit du sulfure d'argent.

Cet hydrogène recueilli dans le gazomètre et essayé immédiatement après sa préparation, même après avoir traversé de l'eau pure en ébullition, brûle avec une flamme très légèrement éclairante, tantôt faiblement *jaunâtre,* tantôt faiblement *orangée* ou même *rougeâtre,* mais on constate qu'à mesure qu'on l'abandonne sur l'eau rendue alcaline par de la chaux ou de la baryte, il perd cette propriété au point de s'en dépouiller complètement. Malgré les essais nombreux auxquels je me suis livré, je ne suis pas parvenu à déterminer la nature de la substance qui imprime à l'hydrogène la propriété de brûler avec une flamme *légèrement rougeâtre* [1]. Dès que la flamme a la moindre teinte *jaunâtre,* l'analyse prismatique y dénote la raie sodique D. Afin de me mettre à l'abri des impuretés de l'air, j'ai eu soin, lors de mes essais, d'effectuer la combustion de l'hydrogène dans une cloche à douille à bords dressés et doucis, de vingt litres de capacité, renversée, fermée par un plan de métal dressé et poli, à bords recourbés, maintenu à basse température par de l'eau froide renouvelée. La cloche, dont les parois étaient mouillées, était remplie d'air constamment renouvelé par le *haut* et privé de poussières sodiques en suspension par le moyen indiqué ci-dessus. Pour pouvoir effectuer convenablement le renouvellement de l'air, un robinet de métal était vissé au centre du plan troué, et le robinet était mis directement en communication avec le gazomètre à cloche rempli d'air purifié. J'ai pu m'assurer ainsi que la coloration de la flamme de l'hydrogène tient aussi souvent à l'air ambiant qu'à l'hydrogène lui-même,

[1] Pour les recherches faites à ce sujet, voir la note, pages 216 et suivantes.

et que ce dernier cas se présente *toujours lorsqu'on essaye de consommer le gaz immédiatement après sa production.*

Dans l'air pur et dans l'obscurité complète, l'hydrogène pur, émané d'un chalumeau de platine parfaitemant propre, brûle avec une flamme tellement dépourvue d'éclat, *si peu lumineuse,* que souvent j'ai été obligé de recourir à l'introduction d'un fil fin de platine pour la découvrir. L'obscurité de la flamme de l'hydrogène est, du reste, mise en évidence par l'introduction de l'oxygène, et même de l'air pur. Ainsi lorsque, par l'arrivée de l'oxygène, la hauteur de la flamme est diminuée de *moitié,* l'hydrogène en combustion devient INCANDESCENT, c'est-à-dire *lumineux,* et on aperçoit *une illumination d'un bleu d'azur, d'une pureté extrême,* bien entendu si l'air et l'oxygène amenés sont privés de poussières sodiques. Si l'hydrogène ou l'air renferme des traces de sodium, l'illumination est d'un bleu pâle légèrement verdâtre. Je l'ai déjà dit, dès que l'hydrogène est porté à l'incandescence, le platine y entre en pleine fusion, et l'analyse prismatique de la flamme permet de constater l'apparition d'un spectre *continu.* En augmentant le volume de l'oxygène ajouté, de manière à réduire la flamme de près des quatre cinquièmes de sa hauteur, la coloration bleue n'est pas augmentée, elle semble au contraire sensiblement diminuée; toutefois, le spectre continu observé acquiert plus d'éclat, on voit quelques indices de formation de raies; mais malgré tous les efforts faits, il m'a été impossible de préciser leur position dans l'espace spectral qui, je le répète, est *trop fortement illuminé.*

Par la méthode que j'ai pratiquée, je ne suis pas parvenu à faire brûler l'hydrogène dans un excès d'oxygène; toutes les fois que j'ai amené un volume d'oxygène dépassant sensiblement la moitié du volume d'hydrogène, la combustion a commencé dans l'ajutage de platine et s'est propagée de celui-ci au conduit du chalumeau lui-même qui, quoique de platine, a subi un commencement de fusion. Je considère comme irréalisable la combustion de l'hydrogène dans un excès un peu notable d'oxygène, à l'aide du

chalumeau employé par M. G. Matthey, lors même qu'on exerce une pression de deux atmosphères sur les gaz employés.

Du gaz de l'éclairage. — Lorsque l'air est *pur,* le gaz de l'éclairage, pris directement à la canalisation, brûle à la lampe de Bunsen, au chalumeau, ou au chalumeau alimenté à l'air ou à l'oxygène, sans fournir à l'analyse prismatique trace de raie sodique. Lors de l'étude que j'ai faite du spectre du gaz de l'éclairage, j'ai recherché si la présence de l'ammoniaque ou de composés cyaniques y imprime des modifications. J'ai, à cet effet, comparé le spectre du gaz oxycarbohydrique obtenu à l'aide du gaz puisé directement à la canalisation ou conservé dans un gazomètre où il avait été emmagasiné, après avoir été au préalable dépouillé d'ammoniaque et de composés cyaniques par son passage au travers de flacons remplis de pierre ponce concassée et mouillée respectivement d'une solution saturée d'hydrate de potassium et d'acide sulfurique dilué de son volume d'eau. Je n'ai constaté aucune différence entre les spectres obtenus avec le gaz ordinaire, ou avec le gaz ainsi purifié.

Dans le but d'épargner autant que possible l'emploi du gaz oxhydrique, à cause de la difficulté que présente la préparation de l'hydrogène réalisant toutes les conditions voulues, j'ai eu souvent recours au gaz oxycarbohydrique pour éliminer, des composés, le sodium qui y est accidentellement contenu. J'ai également utilisé le dard oxycarbohydrique, dont le maniement est incomparablement plus facile, pour contrôler les résultats fournis par le chalumeau oxhydrique. Ces nécessités m'ont déterminé à étudier la flamme oxycarbohydrique fournie par le gaz de l'éclairage respectivement sous pression de *quatre* et de *quinze* centimètres d'eau. Les résultats ayant été les mêmes, je vais me borner à indiquer ici les données fournies à la pression constante de *quatre* centimètres d'eau.

Les surfaces internes des tubes de conduite et du chalumeau étant complètement mouillées, le jet de gaz sortant du chalumeau de platine, ayant une

ouverture de 1 millimètre de diamètre, produit une flamme lumineuse ayant 25 centimètres de hauteur et 1 1/2 centimètre de diamètre. En faisant arriver de l'oxygène jusqu'à la disparition complète de *tout pouvoir éclairant* de la flamme, sa hauteur se réduit à 17 centimètres et son diamètre à 7 ou 8 millimètres.

Dans l'air *pur,* cette flamme est d'un bleu foncé et pur, *dépourvue de tout cône interne,* son analyse prismatique fournit un espace spectral absolument *obscur.* En augmentant successivement l'arrivée de l'oxygène, on diminue l'intensité colorante de la flamme et on augmente son intensité lumineuse; de bleu foncé, elle devient d'un *bleu d'azur.* Il se forme en même temps un cône interne fortement lumineux, d'un bleu pur pâle en l'absence de sodium et d'un bleu pâle verdâtre en tant qu'il y ait la moindre trace de sodium. L'analyse prismatique de la flamme bleu d'azur et du cône interne permet de constater l'apparition d'un spectre hydrocarboné. J'ai trouvé que l'*intensité lumineuse était le plus grande* et le *spectre le plus complet* lorsque le cône interne, haut d'abord de 9 à 10 centimètres, était ramené à environ 5 centimètres. Quelle que soit la hauteur du cône interne, le *facies* du spectre de ce cône est le même; il se compose de *six bandes* parfaitement délimitées et dégradées de gauche à droite : *une* bande d'un rouge brun, *deux* bandes d'un vert différent, et *trois* bandes d'un bleu pur. Les bandes se définissent en raies dont le nombre varie suivant l'intensité lumineuse du cône. Au maximum de cette intensité, observée au *sommet* ou *sur l'un des côtés du cône,* les bandes se composent :

1° La bande *rouge,* de *quatre* raies fines, très brillantes, situées de 43 à 49 du micromètre de mon spectroscope Steinheil, dont je donnerai plus loin la valeur en fonction des raies A, B, C, D, E, *b*, F, G, H H de von Fraunhofer [1];

[1] Je m'abstiens de donner la position exacte de chacune des raies et des bandes du spectre hydrocarboné, par la raison que la proximité de beaucoup d'entre elles les fait tomber dans la limite d'erreur que l'on commet dans la mesure de cette position.

2° La première bande d'un *vert livide,* de *quatre* raies fines, très brillantes, situées de 56 à 66 du même micromètre;

3° La seconde bande d'un *vert pur,* de *trois* raies très brillantes, situées de 72 à 77 du même micromètre;

4° La première bande *bleue,* de *cinq* raies fines, moins brillantes, situées de 90 à 96 du micromètre;

5° La deuxième bande *bleue,* de *quatre* raies peu brillantes, situées de 113 à 115 du micromètre;

6° La troisième bande *bleue,* d'une raie *unique,* très peu brillante, large, occupant les divisions 117 et 118 du micromètre.

Lorsque le maximum de l'intensité lumineuse n'est pas atteint, mais que cependant les bandes sont déjà délimitées en raies parfaitement distinctes, la seconde bande *verte* ne se compose que de deux et la première bande bleue n'est formée que de quatre raies, au lieu de l'être respectivement de trois et de cinq raies.

Le spectre hydrocarboné généralement admis se rapporte donc à un spectre *incomplet.* La corrélation existant entre le nombre de raies du spectre hydrocarboné et son intensité lumineuse est manifeste, et l'influence de l'élévation de la température sur ces deux ordres de faits me semble indiscutable.

J'ai exécuté une série d'essais pour m'assurer de l'influence des raies du spectre hydrocarboné sur les spectres que je m'étais proposé d'étudier dans les différentes conditions, et j'ai reconnu avec certitude que le spectre du sodium, du potassium, du thallium, du lithium, du calcium, du strontium et du baryum est *identique* lorsqu'on l'observe à la température la plus élevée qu'on peut produire *soit au chalumeau oxhydrique,* soit au *chalumeau oxycarbohydrique.* Quand on a déterminé l'APPARITION du spectre hydrocarboné, il suffit de répandre dans la partie du dard considérée un composé de sodium, de potassium, de thallium, de lithium, de calcium, de strontium ou de baryum, pour éteindre instantanément et complètement toutes

les raies du spectre hydrocarboné et pour remplacer ses bandes et ses raies caractéristiques par les raies caractéristiques de chacun de ces métaux [1]. Le doute n'est possible que pour les raies vertes, produites à température

[1] J'appelle *apparition* du spectre hydrocarboné la *visibilité* des raies et des bandes caractéristiques du spectre observée lors de l'analyse prismatique du cône interne du chalumeau oxycarbohydrique, et de même je désigne sous le nom d'*extinction* la *non-visibilité* des raies et des bandes *déjà* apparues. J'admets en principe qu'un spectre formé de raies et de bandes peut exister dans l'espace spectral, sans qu'il soit visible par l'œil le plus perçant. Ainsi, lorsqu'on fait, à l'aide d'un spectroscope d'un pouvoir absorbant *faible*, et muni d'un micromètre à projection lumineuse, l'analyse prismatique d'une *courte* étincelle d'induction *non* condensée, jaillissant même entre des pointes de platine, dans de l'air *privé de sodium*, et qu'on s'abstient d'éclairer l'espace spectral, on observe *toujours* un spectre formé de raies et de bandes atmosphériques, sur fond *absolument obscur*. En éclairant ensuite l'espace spectral, soit par la lumière du gaz, soit par les radiations émises par un sphéroïde de platine porté à l'incandescence, on éteint instantanément le spectre des bandes et raies atmosphériques ; l'œil cesse de l'apercevoir. Les bandes et les raies sont remplacées dans ce cas par une simple *illumination*, ou par un *spectre continu* dont l'intensité est en rapport à la fois avec l'intensité du spectre des raies atmosphériques et avec l'intensité de la source lumineuse. L'observateur peut à volonté, et indéfiniment, faire apparaître ou disparaître les deux ordres de phénomènes. Lors de la revision, avec M. le professeur Depaire, de mes études spectroscopiques, nous avons eu très souvent l'occasion de constater la parfaite exactitude des faits consignés ci-dessus, et de nous convaincre de l'impossibilité de réaliser, par l'analyse prismatique, même d'une courte étincelle d'induction, *non* condensée, un espace spectral dépourvu de raies et de bandes atmosphériques, en nous abstenant d'éclairer le micromètre par une projection lumineuse. L'éclairage du micromètre, en éteignant le spectre des raies atmosphériques, l'a toujours remplacé soit par une illumination indéfinissable, soit par un spectre *continu* plus ou moins prononcé.

Il est certain, à mes yeux, que dans un espace spectral OBSCUR *on ne peut pas réaliser un spectre de l'étincelle privé de raies et de bandes atmosphériques.*

J'insiste sur cette conclusion parce qu'elle est contraire à des faits consignés dans différentes notices, à la rédaction desquelles je ne veux apporter aucune modification. J'ai rédigé ces notices au fur et à mesure de l'exécution des expériences ; elles relatent donc exactement mes observations. La différence entre ce que j'ai vu et ce que j'aurais dû voir dépend évidemment des conditions dans lesquelles je me suis placé, et qui n'étaient pas celles que j'aurais dû choisir. Je suppose, en effet, que pendant l'expérience j'ai éclairé l'espace spectral, afin de connaître le nombre et la position des raies produites, tandis que j'aurais dû laisser cet espace obscur pour pouvoir m'assurer de la présence ou de l'absence de bandes et de raies atmosphériques.

excessivement élevée, par les composés de baryum. Ce métal possède lui-même une bande formée de raies vertes, très fines, reconnues par M Bunsen, qu'on peut confondre avec les raies vertes du spectre hydrocarboné.

Je m'expliquerai sur ce sujet lorsque j'exposerai le résultat de mes études sur ces derniers composés.

Les radiations des composés métalliques que je viens de citer éteignent, c'est-à-dire rendent invisible la radiation de l'hydrogène carboné en combustion dans l'oxygène. Les vapeurs du thallium et du sodium, celles du thallium surtout, éteignent le plus facilement les raies hydrocarbonées, et il faut porter à la température la plus élevée possible les vapeurs des composés de baryum pour qu'elles fassent disparaître complètement le spectre hydrocarboné.

Du reste, cette faculté d'extinction, on la constate pour les corps les uns vis-à-vis des autres. Ainsi la *flamme* thallique éteint les radiations barytiques au point de faire disparaître même le spectre de l'étincelle chargée de baryum. Je reviendrai sur ce sujet en exposant mes études sur le spectre du thallium.

L'expérience m'a fait reconnaître qu'en tenant compte des conditions indiquées ci-dessus, on peut se servir indifféremment, ainsi que je l'ai fait, du chalumeau oxhydrique ou du chalumeau oxycarbohydrique. En tout cas, j'ai constamment contrôlé mes observations les unes par les autres.

L'analyse prismatique de l'arc électrique, jaillissant entre des électrodes de charbon *purifié* [1], et saturé d'un composé d'un des métaux indiqués ci-dessus, conduit à des résultats autres que ceux fournis par l'analyse spectrale du dard oxycarbohydrique saturé d'un composé de ces mêmes métaux.

Quelle que soit l'intensité du courant produisant l'arc, la saturation de celui-ci par l'un des composés métalliques cités n'éteint pas les raies élec-

[1] Dans une note jointe à l'introduction du mémoire sur l'*Argent*, j'ai exposé la méthode suivie pour obtenir le charbon purifié.

triques du carbone, dès qu'elles ont apparu. L'espace spectral qu'on aperçoit renferme à la fois, *avec leur physionomie propre,* les raies et les bandes caractéristiques du carbone et les raies et les bandes caractéristiques du composé du métal introduit dans l'*arc*. Cet espace spectral représente la juxtaposition des raies et bandes des deux spectres.

En employant des électrodes de charbon pour produire l'arc, j'ai été obligé de recourir à un travail de sélection des raies pour faire la part qui revient au spectre du carbone et au spectre du corps introduit dans l'arc. J'ai exécuté ce travail de triage pour l'arc saturé d'un composé de chacun de ces métaux.

Pour pouvoir opérer la sélection, j'ai étudié d'abord le spectre du carbone dans l'arc, en me servant du spectroscope que j'avais employé pour l'examen du *cône interne* du dard oxycarbohydrique porté au *maximum* d'intensité lumineuse, examen dont j'ai consigné les résultats plus haut.

En exécutant ce travail délicat, j'ai reconnu, ainsi que M. Fievez l'a fait [1], l'identité du *nombre* et de la *position* des raies et des bandes du spectre électrique du carbone, avec le *nombre* et la *position* des raies et des bandes du spectre de *flamme* du gaz oxycarbohydrique.

J'ai reconnu cette identité pour un arc variant de 4 à 25 millimètres de longueur, ayant recours au spectroscope primitivement employé par moi et à des spectroscopes différents, ainsi que je le dirai plus loin.

En *superposant* le spectre hydrocarboné au spectre électrique du carbone, et en constatant, par cette voie, l'identité du nombre et de la position des raies et des bandes des deux spectres, j'ai reconnu que les raies et les bandes du spectre électrique du carbone se détachent *constamment* sur un spectre *continu. Ce spectre continu fait défaut dans l'espace spectral du spectre hydrocarboné* COMPLÉTÉ, quel que soit le spectroscope employé.

A cause de la présence d'un spectre continu plus ou moins intense,

[1] *Nouvelles recherches sur le spectre du carbone,* par CH. FIEVEZ (*Bull. de l'Acad. royale de Belgique,* 3e sér., t. XIV, p. 100).

suivant l'intensité lumineuse de l'arc jaillissant entre des électrodes de charbon, en introduisant dans l'arc un composé dont je voulais déterminer le spectre électrique, j'ai *constamment* placé le spectroscope employé à l'analyse prismatique de l'arc, à une distance convenable pour diminuer, dans la limite du possible, l'intensité du spectre continu, tout en laissant aux raies et bandes du composé métallique une intensité lumineuse suffisante pour en permettre la sélection avec les raies et bandes électriques du carbone qui conservent, quoique allant en s'affaiblissant, une intensité lumineuse, à mesure de l'éloignement, assez prononcée pour se prêter à un triage parfaitement exact.

On sait, du reste, qu'en se servant dans l'air, ou dans l'hydrogène, d'une forte étincelle, *même courte,* ou de la décharge électrique saturée d'un composé métallique, il est nécessaire de recourir également à un travail de triage pour faire la part qui revient, dans le spectre observé, au composé métallique, aux bandes et raies atmosphériques, ou aux raies de l'hydrogène produites en même temps. A mon avis, la sélection des bandes et raies carboniques d'un arc produit par un courant, quoique très fatigante pour la vue, est plus facile, à cause de la netteté de ces raies, que celle des bandes et raies atmosphériques de l'étincelle et de la décharge électrique qui, quoi qu'on fasse, restent toujours plus ou moins diffuses, masquent très souvent la netteté de contour des raies des composés métalliques juxtaposées ou existant dans leur proximité.

Quoi qu'il en soit de toutes ces difficultés, j'ai eu recours, *comme moyen de contrôle,* à ces divers modes de production du spectre électrique des corps sur lesquels ont porté mes investigations.

DES SUPPORTS EMPLOYÉS POUR L'ÉLIMINATION DU SODIUM ACCIDENTEL DES COMPOSÉS DESTINÉS A ÊTRE RÉDUITS EN VAPEUR.

J'ai déposé sur des feuilles de platine, ou des plaques de charbon de cornue purifié, planes ou concaves, fixées horizontalement, les com-

posés métalliques sur lesquels je voulais lancer le dard *aérhydrique, aércarbohydrique, oxhydrique* ou *oxycarbohydrique* pour en éliminer le sodium accidentel. A l'occasion de chaque cas particulier, je ferai connaître, avec les détails nécessaires, les mesures que j'ai prises pour atteindre le but. Je dirai toutefois que l'expérience m'a prouvé que la chaleur et le courant produits par le dard du chalumeau aérhydrique et par le dard du chalumeau aércarbohydrique, sont parfaitement suffisants pour effectuer l'élimination complète du sodium, que la pression supportée par les gaz à l'*intérieur* du chalumeau ne doit pas dépasser *quatre* centimètres d'eau, et qu'en règle générale une pression de *deux* centimètres d'eau suffit amplement. Lorsqu'on dépasse une pression de 4 centimètres, comme c'est presque toujours le cas, en utilisant directement l'air fourni par une trompe à eau, le courant emporte avec lui les composés pulvérulents et entraîne ainsi la perte de la majeure partie du corps soumis à la purification.

Qu'on se serve du chalumeau aérhydrique ou du chalumeau aércarbohydrique, les gaz doivent être fournis par des *gazomètres équilibrés,* de manière à exercer la pression constante voulue.

La même observation est applicable aux chalumeaux oxhydrique et oxycarbohydrique lorsqu'il s'agit soit de l'élimination du sodium contenu dans les composés mis en expérience, soit de leur réduction en vapeur pour soumettre à l'analyse prismatique le dard qui est saturé de vapeur.

DES SUPPORTS EMPLOYÉS POUR L'INTRODUCTION DES COMPOSÉS DANS LES FLAMMES, DANS L'ÉTINCELLE, LA DÉCHARGE ET L'ARC ÉLECTRIQUES.

J'ai nécessairement approprié les supports aux exigences multiples auxquelles j'ai eu à satisfaire. Je vais exposer succinctement les dispositions que j'ai prises à cet effet.

A. *Des supports employés pour introduire et vaporiser les composés dans les*

flammes dont la température est INFÉRIEURE *au point de fusion du platine.* — Lorsqu'il s'est agi d'introduire dans la flamme de la lampe de Bunsen, ou dans l'hydrogène en combustion dans l'air, ou dans le dard *vertical* du chalumeau aérhydrique ou aércarbohydrique, un composé pour le réduire en vapeur, je me suis servi du support ordinaire, c'est-à-dire d'un fil très fin de platine pur, à bout simplement recourbé en crochet, ou terminé en boucle de 2 à 3 millimètres de diamètre, ou en spire tronconique, mais lorsque j'ai lancé le dard de l'hydrogène en combustion dans l'air, ou le dard aérhydrique ou aércarbohydrique sur un composé pour saturer le dard de la vapeur de celui-ci, j'ai déposé le composé sur une feuille mince de platine pur, *plane* ou *concave.* Si le composé était *pulvérulent et infusible,* je l'ai réuni en tas conique de 5 à 10 millimètres de hauteur sur la feuille plane de platine, et après avoir rendu le dard *horizontal,* je l'ai lancé sur le sommet du cône; quand le composé était *fusible, décomposable* ou *non* par la chaleur, je me suis servi d'une feuille de platine pur, ayant une forte concavité. Au centre de la concavité, j'ai placé un cône en mousse *très poreuse* de platine pur, percé au centre d'une ouverture capillaire. Le sommet du cône dépassait de 5 à 6 millimètres la surface plane de la feuille de platine. Après avoir rougi la feuille et le cône de mousse de platine pour chasser le sodium accidentel, j'ai versé sur le cône le composé fondu sur lequel je voulais opérer, de manière à mouiller complètement le cône. J'ai lancé ensuite le dard sur le sommet du cône, en ayant soin de commencer par la pointe du dard et de finir par la partie la plus chaude.

B. *Des supports employés pour introduire et vaporiser les composés dans les flammes dont la température est voisine ou égale à celle du point de fusion du platine.* — La flamme obscure de l'hydrogène, rendue *incandescente* par l'introduction de l'oxygène, *sans qu'il y ait formation de cône interne,* et la flamme *bleu foncé* du gaz de l'éclairage, rendues *bleu d'azur* par l'introduc-

tion de l'oxygène sans formation de cône interne, réalisent la condition de température indiquée ci-dessus. Pour introduire, dans le dard *vertical* de ces flammes, un composé, je me suis servi d'un fil fin de platine pur ou d'un fil de platine *iridié* à 20 p. c. d'iridium, terminé en boucle et recouverts l'un et l'autre d'iridium pur, pour leur permettre de supporter une température notablement supérieure au point de fusion du platine. Le fil de platine iridié a été préparé, en 1878, par M. Georges Matthey, pour les travaux du Comité international des poids et mesures. L'alliage de platine et d'iridium à 20 p. c. est aussi malléable et aussi ductile que le platine pur [1].

Je suis parvenu à recouvrir le fil de platine et le fil de platine iridié d'une couche convenable de *blanc* d'iridium, parfaitement adhérente et partiellement alliée au platine et au platine iridié, en saupoudrant de *noir* d'iridium pur le fil préalablement mouillé de glycérine, et le portant ensuite dans le dard aércarbohydrique. En renouvelant l'opération un grand nombre de fois, suivant l'épaisseur relative à laquelle on veut atteindre, on peut se procurer ainsi des fils terminés en boucle ou en spirale, qui résistent parfaitement dans le dard oxycarbohydrique dans lequel le fil de platine pur entre en fusion. Mais si les fils ainsi préparés présentent l'avantage de résister à des températures très élevées, ils offrent l'inconvénient d'être cassants ou de le devenir, et d'être d'un maniement très difficile pour ne pas se briser lorsqu'il s'agit de faire adhérer à la boucle, ou d'introduire dans la spire tronconique les corps qu'on veut réduire en vapeur.

Le fil de platine pur n'altère en rien la flamme bleue d'un brûleur de Bunsen, mais le fil de platine recouvert d'iridium lui communique une coloration persistante d'un *bleu violacé;* ce dernier fil n'altère en rien la couleur bleu d'azur de l'hydrogène porté à l'incandescence. L'analyse prismatique de cette dernière flamme permet d'apercevoir un spectre continu identique à celui fourni par l'hydrogène incandescent sans fil de

[1] *Procès-verbaux du Comité international des poids et mesures; séances de 1878.* Paris, 1879.

platine recouvert d'iridium, preuve évidente qu'à cette température extrême l'iridium ne s'oxyde et ne se volatilise pas, comme c'est le cas à une température moins élevée, ainsi que Sainte-Claire Deville, Debray et moi nous l'avons constaté.

On peut se procurer du noir d'iridium propre à cet usage en réduisant à basse température, celle de la volatilisation du chlorure d'ammonium, le chloro-iridiate d'ammonium par l'hydrogène ou simplement par le gaz de l'éclairage, et en remplaçant à chaud l'atmosphère d'hydrogène par l'azote pur.

Lorsque j'ai eu à lancer le dard *horizontal* de l'hydrogène porté à l'incandescence, ou le dard bleu d'azur du chalumeau oxycarbohydrique sur un composé, pour le réduire en vapeur, j'ai pris des dispositions différentes, suivant que le corps à volatiliser était *infusible* ou *fusible*. Quand le composé était *pulvérulent et infusible,* je l'ai réuni en tas conique sur une feuille plane de platine ou sur une plaque de charbon de cornue purifié; quand, au contraire, le composé était *fusible,* je l'ai versé à l'état fondu sur un cône de mousse très poreuse d'*iridium* déposé dans une concavité pratiquée au milieu soit d'une feuille de platine pur ou iridié, soit d'une plaque de charbon de cornue purifié, le sommet d'un cône d'iridium dépassant de 5 à 6 millimètres le niveau plan de la feuille ou de la plaque, absolument comme je l'ai exposé ci-dessus. Il n'y a eu qu'une *substitution* de cône de mousse d'iridium à un cône de mousse de platine, employée en premier lieu.

C. *Des supports employés pour introduire et vaporiser les composés dans les flammes dont la température est voisine ou égale au point de fusion de l'iridium.* — Le cône *interne* du dard du chalumeau oxhydrique ou oxycarbohydrique, amené au minimum de longueur, présente la condition de température indiquée ci-dessus. Lorsqu'il s'est agi d'introduire un composé dans l'intérieur d'un cône interne d'un dard *vertical*, j'ai enveloppé complè-

tement de ce composé, soit une forte aiguille de charbon de cornue purifié terminée en petit cône, soit une petite tige, *forgée au blanc,* en alliage d'iridium et de platine à 80 p. c. d'iridium, terminée également en aiguille *couverte* d'iridium pur.

Lorsque l'aiguille de charbon de cornue est convenablement couverte d'un composé qui se fond sensiblement à la surface, elle résiste, avant de se brûler complètement, suffisamment longtemps pour permettre l'analyse prismatique de la flamme dans laquelle le composé est réduit en vapeur.

Les petites tiges terminées en aiguille, formées d'un alliage d'iridium et de platine, à 20 p. c. de platine et couvertes d'iridium pur, résistent fort longtemps avant de fondre. L'aiguille terminale se courbe vers l'approche de son point de fusion et annonce ainsi, elle-même, la nécessité de la retirer du cône interne pour éviter la fusion.

Quand j'ai voulu lancer *horizontalement,* ou à peu près, le cône interne du duvet oxhydrique ou oxycarbohydrique sur un composé pour le réduire en vapeur, *sans emprunter de sodium aux supports,* j'ai rencontré de grandes difficultés; pour vaincre celles-ci, j'ai été obligé d'avoir recours à des moyens compliqués, qui m'ont entraîné à un travail long et dispendieux, puisqu'ils ont exigé la préparation et l'emploi de très notables quantités de *blanc d'iridium pur,* de *plaques en iridium agglutiné par la chaleur,* et même d'*une coupelle en iridium fondu* [1].

Le premier moyen consiste dans l'emploi d'un lit plan, de 5 millimètres de hauteur, de blanc d'iridium pur, couvrant *complètement* un disque de charbon de cornue purifié et privé de sodium, de 3 centimètres de diamètre sur 5 millimètres d'épaisseur, encastré, à la profondeur de 6 millimètres, dans une cavité pratiquée dans un petit bloc de magnésie pure comprimée et durcie par son exposition à la chaleur blanche, confectionnée par feu le

[1] Dans une note jointe à cette introduction, j'expose les procédés auxquels j'ai eu recours pour la préparation de l'*iridium* et du *platine purs,* sous les différents états employés par moi pour l'exécution des travaux consignés dans le présent mémoire.

colonel Caron. Le bloc de magnésie, avant de recevoir le disque de charbon, avait été chauffé fort longtemps au dard aércarbohydrique pour chasser le sodium retenu opiniâtrement par la magnésie, lors même qu'elle est privée d'acide silicique.

Après avoir chauffé au dard aércarbohydrique, jusqu'à l'élimination complète du sodium emprunté à l'air, le lit de blanc d'iridium s'élevant de 2 à 3 millimètres au-dessus de la surface libre du bloc de magnésie, j'ai déposé à l'aide d'une pince de platine, au centre du lit, une petite plaque en iridium agglutiné au dard oxycarbohydrique, surmontée soit d'un cône formé d'un composé *infusible,* soit d'un cône *creux* en iridium agglutiné, couvert extérieurement d'un composé (oxychlorure, sulfate ou carbonate) que je me propose de soumettre au cône interne du dard oxhydrique ou oxycarbohydrique pour le volatiliser et faire ensuite l'analyse prismatique de la vapeur produite.

Le second moyen réside dans le remplacement du lit de blanc d'iridium, perméable aux liquides, par une coupelle d'iridium *fondu,* imperméable aux liquides, encastrée, jusqu'à la moitié de sa hauteur, dans un petit bloc de magnésie pure, comprimée et durcie à la chaleur blanche longtemps entretenue, et chauffée au chalumeau oxycarbohydrique jusqu'à l'élimination complète du sodium accidentel. Le diamètre de la coupelle d'iridium fondu est de 3 centimètres, sur 8 millimètres de hauteur. Sa concavité a 4 millimètres de profondeur à son centre, et son poids est de $102^{gr}800$. Je dois à l'amitié de M. G. Matthey la possession de ce vase *unique,* sans lequel il m'eût été impossible d'élever à la température du cône interne du dard du chalumeau oxhydrique la vapeur des composés du potassium, du sodium et du lithium. Lors de l'emploi de la coupelle, un cône creux d'iridium agglutiné était déposé au fond de sa concavité. Le sommet de ce cône dépassait de *deux* millimètres environ le niveau des bords plans du vase. Après avoir chauffé la coupelle et le cône y contenu au dard oxycarbohydrique à la température à *peu près voisine* du point de fusion du platine,

on l'a rempli complètement du composé liquéfié, destiné à être réduit en vapeur; au même moment, on a lancé le cône interne du *dard oxhydrique* sur le sommet du cône mouillé de liquide, tandis que, disposant d'un spectroscope convenablement placé, nous procédions, M. Rommelaere et moi, à l'analyse prismatique des différentes parties du dard saturé de vapeur. Il est arrivé un grand nombre de fois que, en lançant le dard oxhydrique sur le sommet du cône d'iridium placé dans la coupelle d'iridium contenant du chlorure ou du sulfate alcalin chauffé au point de fusion du platine, ces composés se sont soulevés et ont été projetés au loin, en lançant des gouttelettes incandescentes. Pour nous mettre à l'abri du danger et pour protéger nos instruments, nous avons couvert nos personnes et les spectroscopes d'étoffes mouillées.

L'iridium n'éprouve aucune altération par le contact avec les chlorures et sulfates de potassium, de sodium et de lithium, et même de l'oxyde lithique, chauffés à la température la plus élevée à laquelle on puisse atteindre par le dard oxhydrique. Au contraire, les composés de calcium, de strontium et de baryum attaquent toujours superficiellement l'iridium, agglutiné ou fondu. Il se produit ainsi primitivement des combinaisons colorées renfermant du calcium, du strontium et du baryum. Ces composés, se décomposant ultérieurement, laissent l'iridium à l'état agglutiné.

J'ai procédé à la restauration des objets ayant servi aux expériences, en les traitant d'abord à l'eau acidulée à l'acide chlorhydrique, puis en les maintenant, pendant une heure au moins, dans un mélange de parties égales de bisulfates anhydres de potassium et de sodium chauffés au rouge sombre. Après les avoir lavés convenablement à l'eau, je les ai chauffés au dard aércarbohydrique, tant qu'ils ont fourni trace du spectre du composé ayant eu le contact de l'iridium.

D. *Des supports employés pour répandre les composés dans l'étincelle ou la décharge électrique.* — Comme support des composés à volatiliser, je me

suis servi de sphéroïdes de platine ou de sphéroïdes d'iridium de 3 millimètres de diamètre, soudés à un fil de platine de 1 millimètre de diamètre, ou bien de petits cônes de charbon de cornue purifié, engagés dans un fil de platine. Les sphéroïdes de platine ou d'iridium et les petits cônes de charbon de cornue étaient *complètement* enveloppés des composés à l'état *anhydre* ou à l'état hydraté, et quelquefois simplement mouillés par une solution saturée des composés à volatiliser.

J'ai eu recours à des dispositifs différents suivant que j'ai fait jaillir l'étincelle ou éclater la décharge dans l'*air ambiant* ou dans l'*air purifié* ou dans l'*hydrogène pur*.

Lorsque j'ai opéré dans l'air *ambiant*, j'ai engagé et maintenu, à l'aide de vis de pression, dans deux anneaux séparés et isolés de métal, les fils de platine terminés par des sphéroïdes ou par de petits cônes de charbon recouverts des composés. Les deux anneaux étaient fixés sur une tige de verre verni, à l'aide d'ajutages à crémaillère mastiqués et isolés. La tige de verre était montée sur un support métallique; elle pouvait s'élever ou s'abaisser par le jeu d'une crémaillère dont le support était muni. Grâce à ces dispositions, on pouvait élever à une hauteur voulue les deux anneaux fixés sur la tige, amener ensuite à distance l'un de l'autre les sphéroïdes ou les cônes de charbon recouverts et faire jaillir l'étincelle ou éclater la décharge.

Après avoir disposé l'appareil devant et le plus près possible de la fente du collimateur et avoir garanti celle-ci des projections salines à l'aide de l'interposition d'une lame mince de mica, on pouvait à volonté laisser pénétrer par la fente dans le collimateur, soit les radiations du milieu de l'étincelle, soit de l'une ou de l'autre de ses extrémités.

Lorsque les sphéroïdes de platine ou les cônes de charbon étaient parfaitement recouverts de composés à réduire en vapeur, l'analyse prismatique de l'étincelle, et même de la décharge, n'a jamais laissé apparaître ni raie due au platine, ni raie due au carbone.

En opérant dans l'air *purifié* ou bien dans l'hydrogène *pur,* j'ai eu recours aux mêmes supports de fils de platine terminés par des sphéroïdes de ce métal ou d'iridium, ou des cônes de charbon de cornue recouverts complètement des composés à réduire en vapeur dans l'étincelle ou dans la décharge; mais, dans ce cas, j'ai disposé les fils de platine, à l'aide de bouchons bien lavés, dans un tube de verre ouvert par les deux bouts, de 2 à 3 centimètres de diamètre sur 10 centimètres de hauteur.

A une distance de 2 centimètres de chaque bout était soudé un petit tube de verre muni d'un robinet destiné à laisser passer et à *maintenir,* pendant le *jaillissement* des étincelles ou des décharges électriques, un courant d'air purifié ou d'hydrogène pur.

Quels que soient les soins pris pour monter l'appareil, il est impossible d'empêcher la diffusion du gaz contenu dans le tube avec l'air extérieur, et notamment lorsque le gaz est de l'hydrogène. Pour ce motif, il est indispensable de maintenir le courant pendant l'expérimentation, à moins de couvrir *complètement* d'un bourrelet de gomme-laque fondue ou de cire à cacheter les bouchons adaptés au tube, ainsi qu'une partie de celui-ci.

En opérant avec l'*étincelle* dans l'air *ambiant* ou dans l'air confiné dans le tube, j'ai ou je n'ai pas constaté l'apparition des raies atmosphériques. Dans une note jointe à la page 232 de cette notice, je m'explique sur la cause de l'*apparition* et de la *non-apparition* des raies atmosphériques.

L'analyse prismatique de la *décharge* dans l'air m'a permis de constater *la présence constante* des raies atmosphériques juxtaposées aux raies du composé réduit en vapeur dans la décharge. Cette présence constante rend les observations de la décharge pénibles et souvent incertaines.

Le jaillissement de l'étincelle courte dans l'hydrogène a amené exclusivement l'apparition de la raie rouge de l'hydrogène avec le spectre du composé réduit en vapeur, tandis que la décharge dans l'hydrogène fait apparaître constamment les raies rouge et vert bleuâtre C et F jointes au spectre du composé réduit en vapeur; la raie F à l'état de bande dégradée

à droite et à gauche. Quelle qu'ait été l'intensité de la décharge, il m'a été impossible de constater les autres raies de l'hydrogène.

Pour répandre une *solution saline* dans une étincelle ou une décharge électrique, j'ai pris un tube de verre blanc ouvert par les deux bouts, de 10 centimètres de longueur et de 3 centimètres de diamètre, muni latéralement, vers le haut et le bas, de robinets de verre destinés à livrer passage à un courant d'air purifié ou d'hydrogène pur. Sur le bout inférieur du tube, j'ai adapté un bouchon de caoutchouc *naturel,* très légèrement conique, qui était traversé par une tige de platine de 3 millimètres de diamètre, terminée en haut par un trépied de même métal et trouée en bas pour recevoir le contact de l'électrode positive.

J'ai déposé sur le trépied une capsule de platine ayant à peu près le diamètre du tube et contenant un cône creux de ce métal percé d'une ouverture capillaire, et dont le sommet dépassait de 2 millimètres environ la hauteur de la capsule. J'ai rempli ce vase de la solution saline destinée à être répandue dans l'étincelle ou la décharge jaillissant du liquide couvrant le sommet du cône.

Le bout supérieur du tube était muni d'un bouchon de caoutchouc *naturel* très légèrement conique, traversé par une tige de platine pur de 3 millimètres de diamètre, terminée en bas par une *pointe* et trouée en haut pour être mise en contact de l'électrode négative.

Avant de recevoir la solution saline à répandre dans l'étincelle ou la décharge, la capsule ainsi que le cône de platine y contenu avaient été lavés à l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, puis à l'eau pure et enfin rougis à blanc.

La pointe terminale de la tige de platine, avant d'être disposée verticalement à une distance de 2 à 3 millimètres du sommet du cône de platine, avait subi le même traitement que la capsule.

Grâce aux bouchons de caoutchouc naturel, ce dispositif d'appareil conserve parfaitement l'air et l'hydrogène purs qu'on y confine. En opérant

dans l'air, le liquide étant *exclusivement* en contact du platine, ne fournit à l'analyse prismatique de l'étincelle saturée du liquide qui, par capillarité, monte à la surface du cône, que le spectre propre ou composé, auquel toutefois vient se joindre souvent la raie rouge de l'hydrogène. L'analyse de la décharge laisse apercevoir le même spectre auquel se juxtapose le spectre des raies atmosphériques. En effectuant le jaillissement de l'étincelle ou de la décharge dans l'hydrogène, on aperçoit le spectre du liquide salin, auquel s'ajoutent soit la raie rouge, soit la raie rousse et la raie d'un vert bleuâtre ou plutôt d'un bleu verdâtre de l'hydrogène.

Lorsqu'on substitue, comme on le fait généralement, à l'appareil disposé ainsi qu'il est dit ci-dessus, un tube de verre servant lui-même de réservoir à la solution saline, et qu'on prolonge un certain temps le jaillissement de l'étincelle et surtout de la décharge, on constate que le spectre observé présente la raie sodique D et les raies calciques, lors même que la solution saline introduite dans le tube ne contient *ni sodium, ni calcium*. En effet, dans l'appareil généralement employé, le sodium et le calcium sont empruntés au verre, par suite de l'attaque qu'éprouve le tube entourant les fils de platine, et notamment le petit cône de verre qui laisse passer le fil servant d'électrode positive.

En employant l'appareil dont toutes les parties devant être mises en contact avec la solution saline sont formées de platine, la méthode qui consiste à effectuer l'analyse prismatique d'une étincelle ou d'une décharge saturée d'une solution saline, présente un avantage qui fait défaut à celle qui réside dans l'analyse prismatique de l'étincelle ou de la décharge effectuée entre des sphéroïdes ou des cônes enveloppés des composés solides, anhydres ou hydratés. En effet, dans le premier appareil, on peut produire au sein de l'air ou de l'hydrogène confiné les composés dont on veut saturer l'étincelle ou la décharge. En me fondant sur cette possibilité, j'ai essayé de résoudre la question de savoir si l'on peut se procurer, à l'aide d'oxyde calcique, d'acide chlorhydrique ou d'acide azotique, *privés de*

sodium, du chlorure ou de l'azotate calcique *dissous,* qui, répandu dans l'étincelle ou la décharge, ne fournit pas à l'analyse prismatique la raie sodique, fait que je ne suis pas parvenu à réaliser avec ces composés produits en présence de *l'air ambiant.* J'ai constaté, en effet, cette possibilité, et je me suis assuré ainsi *avec certitude* que la présence du sodium dans le chlorure et l'azotate préparés en contact de l'air ambiant est due au sodium emprunté à l'atmosphère. Dans la notice sur le spectre de flamme et le spectre électrique du chlorure et de l'azotate calciques, j'expose les observations que j'ai faites à ce sujet.

Le mode d'expérimentation exposé ci-dessus présente un défaut que je dois signaler. Il s'en faut, et de beaucoup, que l'analyse prismatique d'une étincelle ou d'une décharge jaillissant d'une solution concentrée ou diluée, neutre ou acidulée, de tous les composés métalliques, fournisse toujours un spectre comprenant *toutes les raies caractéristiques de ces composés.* Dans un très grand nombre de cas, le spectre est incomplet. Ainsi, quel que soit le spectroscope employé, l'analyse prismatique d'une étincelle émanée d'une solution d'un sel sodique ne fait apparaître que le *tiers* seulement des raies dont se compose le spectre électrique des sels sodiques.

L'expérience m'a prouvé que la plus ou moins grande volatilité des composés n'est pas la cause de l'apparition de spectres complets ou incomplets; car l'étincelle, qui ne fournit à l'analyse que le tiers des raies composant le spectre électrique du sodium, fait apparaître un spectre électrique du baryum identique à celui de l'arc électrique barytique.

D'après mon expérience et le contrôle auquel j'ai soumis mes recherches en collaboration avec M. Depaire, ce mode d'investigation spectroscopique, quels que soient les services qu'il ait rendus, n'est propre qu'à donner des notions précises sur la *présence* ou sur l'*absence* d'un corps déterminé dans un composé soumis à l'analyse.

E. *Des supports employés pour volatiliser les différents corps dans l'arc*

électrique. — Pour vaporiser, dans l'arc électrique, les différents corps sur lesquels ont porté mes investigations, j'ai commencé par agir de la même manière que pour répandre les mêmes corps dans une étincelle ou une décharge électrique; c'est-à-dire que je me suis servi de cylindres de charbon de cornue purifié, de longueur et de dimensions considérables, ayant leurs extrémités polaires recouvertes de ces corps, ainsi que je l'expose, du reste, dans les notices consacrées aux différents métaux et composés métalliques étudiés par moi. Mais j'ai reconnu bientôt les défauts, et je dirai même les erreurs de principe que comporte ce mode d'expérimentation. En effet, le courant voltaïque étant établi par la mise en contact des extrémités polaires et la fusion des composés qui les recouvrent, ces extrémités sont portées immédiatement à la plus vive incandescence. Cette incandescence perdure et s'accentue lors même que les électrodes restent en contact ou qu'on les sépare pour former l'arc électrique. L'ensemble des radiations des extrémités polaires et de l'arc électrique proprement dit constitue *la lumière électrique.*

Mais dans ses recherches *Sur la température des extrémités polaires des charbons au moment où ils produisent la lumière électrique et sur la température de l'arc électrique*(1), Rossetti a trouvé, pour l'extrémité polaire *positive,* une température maximum de 3,900°, pour l'extrémité polaire *négative* une température d'environ 3,150° et pour l'arc électrique la température de 4,800°, quelle que soient l'épaisseur de l'arc et l'intensité du courant qui produit celui-ci.

De plus, en examinant de près l'arc qui s'élance entre les extrémités polaires, on s'aperçoit immédiatement que sa structure n'est pas simple. A son origine, c'est-à-dire au *cratère* d'où jaillit l'arc, il émet des rayons d'un *bleu d'azur.* Le *fuseau,* qui constitue l'arc proprement dit, présente une couleur d'un *bleu pourpré.* Cette différence de coloration entre l'arc à

(1) *Annales de chimie et de physique,* 5e sér., t. XVIII, p. 476. Paris, 1879.

son origine et le fuseau tient à ce que celui-ci est entouré d'une enveloppe gazeuse colorée en rose rouge, mais dont la coloration va en augmentant de la périphérie du fuseau vers la partie *bleu d'azur* du courant.

L'arc, à son origine, me semble constitué par un courant de *vapeur* de carbone, tandis que le fuseau se compose du même courant de vapeur de carbone, mais dont une partie est à l'état oxydé par son contact avec l'air atmosphérique qui afflue d'une manière continue autour de l'arc. La coloration de l'enveloppe du fuseau rappelle à s'y méprendre la teinte que prend le cône interne du dard oxhydrique lorsqu'on y plonge une aiguille de charbon de cornue purifié. Lors même que le dard oxhydrique renferme un *excès* considérable d'hydrogène par rapport à l'oxygène, le carbone y brûle avec le plus vif éclat et la flamme produite ainsi est ou rouge ou rose, suivant qu'on l'observe près du point d'immersion de l'aiguille dans le dard ou dans une partie éloignée de ce point. J'ai constaté la production de la même coloration rose rouge en distillant, dans le dard oxhydrique oxycarbo-hydrique, de l'argent contenu dans un cylindre de charbon de cornue purifié. La flamme qui sort du cylindre est rose rouge, malgré l'énorme quantité de vapeur d'argent qu'elle renferme.

La température de l'enveloppe gazeuse qui entoure le fuseau est excessive. Elle dépasse de beaucoup le point de fusion de l'iridium pur, qui est celle du cône interne du gaz oxhydrique. En effet, de l'iridium pur aggloméré attaché à une aiguille de charbon de cornue qu'on y fait pénétrer s'y fond très rapidement.

L'iridium pur qu'on fait tomber, à l'aide d'une petite spatule de charbon de cornue, dans le *cratère* d'un arc de *deux centimètres et demi* de longueur, s'y liquéfie instantanément et s'y réduit en vapeur au point de couvrir en peu de temps l'extrémité polaire négative de petits globules d'iridium fondu.

Les extrémités polaires émettent des radiations *calorifiques;* le fuseau émet à la fois des radiations *électriques* et des radiations *calorifiques;* ainsi

que cela résulte de mes recherches sur le spectre calorifique et sur le spectre électrique du sodium dans l'arc électrique. Lorsqu'on projette sur la fente du collimateur d'un spectroscope un fuseau de rayons parallèles émanés à la fois des extrémités polaires et du fuseau, et qu'on a répandu dans l'arc des vapeurs d'un composé ayant un spectre calorifique et un spectre électrique *différents,* l'espace spectral contient les raies caractéristiques des deux spectres.

Il résulte de ces faits qu'en recourant à l'arc électrique pour étudier le spectre d'un corps, il est indispensable de diriger *séparément,* sur la fente du collimateur du spectroscope, un faisceau de rayons parallèles émanés des extrémités polaires, et un faisceau de rayons parallèles émanés du fuseau, ce que j'ai eu soin de faire dès que j'eus constaté la complexité de la lumière électrique.

CHAPITRE II.

Essai sur la nature et la quantité de matières minérales solubles et insolubles existant dans l'air du haut de la ville de Bruxelles et dans l'eau de pluie, à des moments et dans des conditions donnés.

On sait, par les recherches exécutées dans des lieux différents et à des moments donnés, que l'air peut renfermer des composés solubles et insolubles de sodium, de calcium et de potassium mêlés à des silicates multiples insolubles. Feu Robert Angus Smith a résumé l'état de nos connaissances sur ce sujet dans son livre classique *Air and Rain* [1].

A en juger par l'intensité du trouble que l'analyse prismatique des flammes brûlant à des moments donnés dans l'air de la ville de Bruxelles et de ses environs permet d'observer, on serait tenté de croire à l'existence, dans l'atmosphère de cette ville, de quantités notables de composés sodiques

[1] *Air and Rain*, by Robert Angus Smith. London, Longmans Green, 1872.

tels que chlorure et sulfate. Des recherches que j'ai instituées à des époques très différentes m'ont convaincu que cette opinion est erronée, au moins en ce qui concerne le haut de la ville, sur lequel ont porté mes investigations. En effet, en prenant pour unité de volume de *dix à quinze mètres cubes* d'air, on doit considérer comme impondérable la quantité de matières sodiques solubles. Il n'en est pas de même des composés sodiques et calciques insolubles.

Pour me rendre compte de la quantité de matières suspendues dans l'air libre, *aussi au repos que possible*, j'ai eu recours à la condensation de la vapeur d'eau qui existe en quantité si variable. Il m'a semblé, en effet, que *lors de cette condensation, l'eau doit entraîner toutes les matières, quelle que soit leur nature, suspendues* DANS LA COUCHE D'AIR EN CONTACT *avec la surface refroidie au-dessous du point de rosée.* J'ai effectué cette condensation sur les parois externes d'un appareil de platine poli, récemment lavé et rougi après. L'appareil dont je me suis servi se composait d'une chaudière cylindrique de platine de 20 centimètres de diamètre et de 30 centimètres de hauteur, surmontée d'un chapiteau.

Le chapiteau, rodé sur la chaudière, y pénétrait de 2 centimètres et était muni d'un long col et d'une large tubulure au centre. La chaudière était remplie aux deux tiers de sulfure de carbone; sur la tubulure du chapiteau était adapté un bouchon de liège traversé par un tube de verre destiné à amener un courant d'air sec dans le sulfure de carbone, et par un thermomètre donnant 1/50 de degré. Le courant d'air était produit à l'aide d'une soufflerie ou trompe à eau, et desséché avant de traverser le sulfure de carbone. Lorsque la pression de l'eau était constante, la soufflerie permettait de régler le courant de manière à provoquer et à maintenir un abaissement suffisant de température pour amener les parois de la chaudière au-dessous du point de rosée et aussi près que possible de 0°, sans toutefois déterminer la congélation de l'eau déposée [1].

[1] Pendant le cours des expériences, lorsque la pression de l'eau activant la soufflerie

Au col du chapiteau était adapté un bouchon de liège traversé par un tube de verre destiné à porter au loin l'air saturé de vapeur de sulfure de carbone.

Pendant son fonctionnement, l'appareil était librement suspendu dans une position légèrement inclinée, afin de favoriser la descente de l'eau. A la partie déclive du fond de la chaudière touchait, par un point, une feuille de platine destinée à conduire l'eau, à mesure de sa condensation, dans un entonnoir de platine contenant un double filtre de papier lavé successivement à l'acide azotique dilué, à l'eau, à l'acide fluorhydrique dilué et de nouveau à l'eau.

Le bec de l'entonnoir de platine traversait une ouverture pratiquée dans un plan de verre supportant le corps de l'entonnoir et supporté lui-même par une capsule de platine récemment lavée et rougie, destinée à recevoir l'eau de condensation filtrée.

J'ai déterminé ensuite, par la pesée dans un creuset de platine couvert, la quantité d'eau recueillie.

Pour rechercher la nature et le poids des matières restées sur le filtre, j'ai pris les dispositions suivantes :

Dans une capsule de platine à *bec* de 110 centimètres cubes de capacité, préalablement bien lavée et rougie, on a pesé *cent grammes* d'eau filtrée, qu'on a évaporée ensuite au bain-marie. Lorsque, par suite de l'évaporation, le volume total de l'eau était à environ 1 centimètre cube, le liquide fut versé dans une très petite capsule de platine bien poli, du poids d'environ *un gramme* et dont j'avais déterminé la masse avec une approximation de *deux à trois millièmes de milligramme*. Après l'évaporation au bain-marie du liquide

a augmenté, l'eau de l'air condensée, au lieu de se déposer à l'état liquide, s'est congelée. La glace produite a été ou parfaitement *transparente* ou *opaque*, mais teintée soit de *noir*, comme le quartz enfumé, soit de *gris jaunâtre*. L'examen microscopique de cette glace, ou de l'eau provenant de la fusion de celle-ci, permettrait de fixer aisément la forme des matières étrangères qui y sont interposées. J'appelle sur ce point l'attention de ceux qui s'occupent de la recherche de la nature des corpuscules suspendus dans l'air.

de la très petite capsule de platine, j'ai introduit dans celle-ci les eaux de lavage de la capsule à bec et j'ai évaporé le tout jusqu'à poids constant. J'ai pesé et j'ai déterminé ensuite la nature du résidu.

J'ai recherché, d'autre part, à l'aide de l'azotate d'argent, la présence de chlorure, et à l'aide de chlorure de baryum, la présence de sulfate dans l'eau condensée filtrée.

Les filtres, au travers desquels l'eau condensée a passé, ont été séchés à l'étuve.

Le filtre intérieur a été comparé au filtre extérieur et tous deux ont été examinés au microscope. Après cet examen, le filtre intérieur a été plié et replié sur lui-même et entouré d'un fil fin de platine et carbonisé *en vase de platine clos,* à basse température.

Le charbon a été porté prudemment dans l'enveloppe externe de la flamme de la lampe à gaz pour en faire l'incinération. Pendant l'incinération, on s'assurait, à l'aide de l'analyse prismatique, de la nature du spectre produit.

Après l'incinération, j'ai pesé la cendre et déterminé sa nature en recourant successivement à l'emploi du *chlorure* d'ammonium, du *fluorure* d'ammonium et de l'acide sulfurique purs.

Les résultats constatés ont été les suivants :

A. *Air extérieur.* — L'appareil de condensation était librement suspendu au dehors d'une croisée, exposée au sud-ouest, donnant sur le jardin, à 9 mètres au-dessus du sol, qui est de 49 mètres au-dessus du bas de la ville et de 77 mètres au-dessus du niveau de la mer, à 45 centimètres des murs, de la fenêtre et d'une planchette servant de support aux objets à placer au dehors. L'appareil était abrité de tout vent de face, de côté, du soleil et de la pluie à l'aide de rideaux mobiles également éloignés de 45 centimètres. Toutefois, l'air ambiant pouvait librement pénétrer par le haut et par le bas, circuler et sortir de cette espèce de réduit.

Une lampe de Bunsen, qu'on pouvait allumer de l'intérieur en ouvrant un des carreaux mobiles de la fenêtre, était placée sur la planchette. Cette lampe était surmontée d'un très large entonnoir en tôle, en communication avec un tuyau en tôle fixé au mur, destiné à porter au dehors les produits de la combustion du gaz de l'éclairage, alimentant la lampe. En ouvrant le carreau mobile devant lequel la lampe se trouvait, et en avançant convenablement le spectroscope, on pouvait à tout instant faire l'analyse prismatique de la flamme, qui contribuait, ainsi que je m'en suis assuré, pour une large part au renouvellement de l'air du réduit.

Un thermomètre *abrité,* identique à celui fixé dans la tubulure du chapiteau de l'appareil et plongeant dans le sulfure de carbone, permettait de connaître la température extérieure.

Toutes les dispositions étant prises pour l'expérimentation, j'ai fait fonctionner *lentement* la trompe pour amener de l'air sec au travers du sulfure de carbone et produire l'abaissement de la température au point de rosée. Eu égard aux dimensions considérables de l'appareil et aux soins que j'ai pris, j'ai pu, dans chaque essai, fixer ce point à 0°2 près.

1° Vent d'ouest léger :

Température de l'air	18°5
Point de rosée	12°6
Poids de l'eau condensée	125 grammes.

Pendant le temps du fonctionnement de la trompe, la température du sulfure de carbone a été comprise entre 0 et 3°, et l'analyse prismatique de la flamme de la lampe de Bunsen a permis de constater un spectre sodique prononcé.

Cinq gouttes (1/5 de centimètre cube) de solution décime d'azotate d'argent produisent un trouble sensible dans 10 centimètres cubes d'eau filtrée contenue dans un tube de verre bouché, à fond aplati et poli, de 15 millimètres de diamètre et entouré sur toute sa longueur de papier noirci au noir de

fumée, condition dans laquelle la moindre opalescence est facile à constater.

Une goutte de solution saturée de chlorure de baryum ne produit aucun trouble dans *dix* centimètres cubes d'eau filtrée. Après l'évaporation du mélange à un demi-centimètre cube environ, le liquide devient manifestement trouble.

L'évaporation, au bain-marie et *à l'air extérieur,* de 100 centimètres cubes d'eau filtrée, laisse une faible tache jaunâtre, transparente, paraissant hygrométrique, dont le poids tombe dans l'incertitude de la pesée, c'est-à-dire 2 à 3 millièmes de milligramme; ce résidu chauffé noircit visiblement; repris par quelques gouttes d'eau pure, il fournit une solution dont une partie, introduite au bout d'une boucle en fil fin de platine récemment rougi, se volatilise en entier en colorant en jaune la flamme de la lampe de Bunsen et donnant à l'analyse prismatique un spectre sodique *intense,* mais très fugitif, sans trace de spectre calcique, même après avoir mouillé la boucle au chlorure d'ammonium dissous.

Le filtre interne, au travers duquel l'eau condensée a passé, présente, après dessiccation, une teinte grisâtre. Au microscope, on aperçoit des points noirs très abondants et des points gris brillants, ainsi qu'un grand nombre de filaments les uns longs et les autres courts.

L'introduction, dans l'enveloppe externe de la flamme de la lampe de Bunsen, du charbon provenant de la carbonisation en vase clos du filtre interne, colore une grande partie de cette flamme en jaune.

Pendant l'incinération du charbon, l'analyse prismatique permet d'apercevoir un spectre sodique et un spectre calcique faible et incomplet, sans trace de raie brune potassique. Le poids de la cendre siliceuse, d'un brun foncé, était de $0^{gr}000085$.

La cendre reprise par une solution saturée de chlorure d'ammonium adhérente à une boucle en fil fin de platine et introduite, après dessiccation lente, dans la flamme de la lampe de Bunsen, fournit un spectre sodique

intense et un spectre calcique incomplet, sans trace de la raie brune potassique.

La boucle, enduite de la cendre, est mouillée, à trois reprises, par une solution saturée de *fluorure d'ammonium* entièrement volatil, chauffée chaque fois près du rouge sombre pour volatiliser la silice sablonneuse et la silice des silicates, et portée ensuite dans l'enveloppe externe de la flamme de Bunsen, elle la colore immédiatement en jaune. L'analyse prismatique de cette enveloppe permet d'apercevoir la raie sodique, sans trace de spectre calcique ou potassique.

La boucle en fil de platine, humectée d'acide sulfurique et portée dans la flamme, la colore en jaune, mais l'analyse prismatique de la flamme ne permet pas d'apercevoir la raie brune potassique.

Ainsi l'eau condensée renfermait *une quantité impondérable* de sodium à l'état de chlorure et de sulfate, et du sodium et du calcium à l'état de silicates multiples, parmi lesquels le silicate de potassium fait défaut.

2° Absence totale de vent :

Température de l'air	8°20
Point de rosée	7°95
Eau condensée	125 grammes.

Au moment de commencer la condensation de la vapeur d'eau, une pluie fine alternait depuis trois jours avec des brouillards humides, et les rideaux d'abri étaient complètement mouillés. Pendant le temps de la condensation, qui a été long, la température du sulfure de carbone a varié de 0 à 2°5, et l'analyse prismatique de la flamme brûlant dans l'air n'a pas permis de constater la présence de la raie sodique.

Cinq gouttes de solution décime d'azotate d'argent ne produisent, après trente minutes d'attente, aucun trouble dans 10 centimètres cubes d'eau filtrée. Le mélange réduit, par l'évaporation, au volume d'un demi-centimètre environ, se trouble manifestement par le refroidissement. L'ammoniaque fait disparaître le trouble.

Le liquide provenant de l'évaporation de 10 centimètres cubes d'eau filtrée, à un demi-centimètre, environ est légèrement troublé par une goutte de solution saturée de chlorure de baryum.

Cent centimètres cubes d'eau filtrée laissent, par l'évaporation, une petite tache brune, très visible au microscope et paraissant hygrométrique. Le poids de la matière est dans la limite de l'approximation de la pesée de la capsule ($0^{mgr}003$). La tache noircit visiblement par la chaleur; le résidu est repris par deux gouttes d'eau, et la solution introduite dans la flamme de la lampe de Bunsen permet de constater *exclusivement* la raie sodique.

Le filtre intérieur par lequel l'eau a passé, séché, avait une teinte grise très prononcée; examiné au microscope, il offrait une multitude de petits points noirs et des filaments, les uns longs et les autres courts. L'incinération du charbon provenant de la carbonisation en vase clos du filtre, a laissé une trace impondérable de cendre manifestement brune. Pendant tout le temps de l'incinération, j'ai aperçu le spectre sodique à l'exclusion de tout autre.

Ainsi, quoique j'aie été impuissant à constater par l'analyse spectrale la présence de la raie sodique dans la flamme de la lampe de Bunsen brûlant dans l'air, qui a fourni l'eau de condensation, j'ai néanmoins constaté que cet air contenait du sodium à l'état de chlorure et de sulfate, puisque l'eau de condensation renfermait une trace impondérable de ces corps.

3° Des conditions atmosphériques favorables s'étant représentées, j'ai contrôlé ces dernières observations. Après *cinq* jours de pluie fine, *sans vent sensible*, et pendant que celle-ci continuait à tomber,

La température de l'air étant	9°45
Et le point de rosée	9.15
J'ai récolté par condensation	135 gr. d'eau.

Les rideaux abritant l'appareil étaient mouillés par la pluie au point de laisser découler l'eau. Pendant tout le temps du fonctionnement de l'appareil, la température du sulfure de carbone a été comprise entre

0 et 2°8. L'analyse spectrale de la lampe de Bunsen brûlant dans l'air extérieur ne m'a pas permis d'apercevoir un seul instant la raie sodique.

Cinq gouttes de solution décime d'azotate d'argent dans 10 centimètres cubes d'eau filtrée ne produisent aucun trouble appréciable après une attente de vingt minutes. Le mélange évaporé à un demi-centimètre environ se trouble manifestement par le refroidissement, et le trouble disparaît par l'ammoniaque.

Dix centimètres cubes d'eau filtrée sont ramenés par l'évaporation au volume d'un demi-centimètre cube environ. Le liquide est *légèrement* troublé par une goutte de solution saturée de chlorure de baryum.

Cent centimètres cubes d'eau filtrée laissent, par l'évaporation, une petite tache brune luisante, absolument impondérable. Chauffée, la tache noircit; le résidu, repris par deux gouttes d'eau et introduit à l'état de solution dans la flamme de la lampe de Bunsen, colore cette flamme en jaune. L'analyse prismatique de la flamme permet de reconnaître une raie sodique intensément colorée, mais très fugitive.

Le filtre intérieur par lequel l'eau a passé, séché et comparé au second filtre également séché, offrait une teinte grisâtre très prononcée sur la partie qui avait reçu l'eau, et présentait au microscope une multitude de points noirs et des filaments, les uns longs et les autres courts. L'incinération du charbon provenant de la carbonisation du filtre intérieur a laissé une trace impondérable de cendre brune. Pendant l'incinération, j'ai pu apercevoir un spectre sodique très faible et très fugitif.

Ainsi, quoiqu'il m'ait été impossible de constater un seul instant la raie sodique dans le spectre de la flamme de la lampe de Bunsen, brûlant dans l'air, néanmoins cet air contenait du sodium à l'état de chlorure et de sulfate, mais en quantité absolument impondérable pour un volume d'air de 15 mètres cubes.

B. *Air du laboratoire.* — Le laboratoire, situé au second étage, se compose

de deux pièces dont l'une donnant sur la rue et l'autre sur le jardin. Ces pièces communiquent entre elles par une porte et ont en outre une porte s'ouvrant sur le palier qui leur fournit l'air venant soit du toit, soit de la cour, suivant que la porte du grenier ou de la cour est ouverte ou fermée.

L'appareil de condensation de la vapeur d'eau de l'air était librement suspendu dans la pièce de derrière, au milieu d'une cage vitrée, très spacieuse, ayant à sa partie supérieure une large ouverture, pouvant être diminuée à volonté, en communication avec une cheminée d'appel et recevant l'air de la place par une large ouverture à 70 centimètres au-dessus du plancher.

Le spectroscope était placé dans la même chambre à $1^{m}50$ de l'appareil à condensation. La place de devant, dont la porte donnant sur le palier était ouverte, fournissait l'air à la pièce de derrière.

1° Le vent soufflait de l'est, l'air venait de la cour, située au sud-ouest, par la cage de l'escalier et le palier. La température de l'air de la cage vitrée était 22°5; le point de rosée, 15°2. Le poids de l'eau condensée a été de 132 grammes. Pendant le temps de la condensation de la vapeur d'eau, la température du sulfure de carbone a été comprise entre 0 et 3°. La flamme de la lampe à gaz brûlant près de l'appareil a été d'un bleu légèrement violacé, et l'analyse prismatique de cette flamme a permis de constater la permanence d'une raie sodique faible à l'exclusion de tout autre spectre. Je ne suis parvenu à réaliser ces conditions que par le soin que j'ai pris de faire épousseter l'avant-veille les deux places et les objets qui y étaient, de faire laver leurs planchers ainsi que les marches de l'escalier peint et de m'abstenir de travailler dans le laboratoire. Sans cette précaution, on observe toujours des points brillants dans la flamme.

Cinq gouttes de solution décime d'azotate d'argent produisent un trouble limité dans 10 centimètres cubes d'eau filtrée. Une goutte de solution saturée de chlorure de baryum, ajoutée à 15 centimètres cubes d'eau

filtrée, n'y produit aucun trouble; mais le mélange, évaporé au volume d'un demi-centimètre cube environ, devient sensiblement opale.

Cent centimètres cubes d'eau filtrée ont laissé, par l'évaporation, une tache d'un jaune foncé, du poids de $0^{gr}000065$. La tache noircit par la chaleur; le résidu est repris par deux gouttes d'eau, et la solution portée dans la flamme la colore intensément, mais fugitivement en jaune. L'analyse prismatique permet de constater la raie sodique et un très faible spectre calcique.

Le filtre interne, au travers duquel l'eau a passé, séché, avait la teinte du papier exposé aux poussières de l'air du laboratoire. Au microscope, on constatait une multitude de points noirs et des points gris brillants, ainsi que des filaments. L'incinération du charbon provenant de la carbonisation en vase clos, du filtre interne, laisse une cendre brunâtre du poids de $0^{gr}000103$. Pendant l'incinération, la partie de la flamme touchée se colore en jaune intense. La cendre, mouillée au chlorure d'ammonium, introduite dans la flamme provoque l'apparition du spectre sodique et calcique, sans trace du spectre potassique. Le résidu, traité à trois reprises au fluorure d'ammonium pour éliminer le silicium, porté dans la flamme fournit encore la raie sodique sans la raie brune potassique. Enfin, les traces brunes restées sur la boucle en fil fin de platine, traitées à l'acide sulfurique pur et portées de nouveau dans l'enveloppe externe de la flamme, fournissent encore la raie sodique et un très faible spectre calcique sans trace de la raie brune potassique.

2° *Air de la rue* située dans la direction de l'est à l'ouest, venant par un vent du sud, au travers du toit et du grenier.

L'air amené dans le laboratoire par l'aspiration de quatre cheminées d'appel qui y fonctionnent, imprimait une coloration sensiblement violette à la flamme de la lampe de Bunsen; à l'analyse prismatique, on observait une faible raie sodique mais d'un jaune prononcé, sans trace de spectre calcique; à l'extérieur, la température de l'air était de 27°3; dans la cage

vitrée, elle était de 23°8, et le point de rosée de 17°7; on a récolté 135 grammes d'eau filtrée parfaitement *neutre* aux réactifs colorés.

Cinq gouttes de solution décime d'azotate d'argent produisent un trouble très sensible dans 10 centimètres cubes d'eau filtrée.

Vingt centimètres cubes d'eau filtrée sont évaporés au volume d'un demi-centimètre cube environ. Ce liquide, additionné d'une goutte de solution saturée de chlorure de baryum, se trouble faiblement.

Cent centimètres cubes d'eau filtrée, évaporés à siccité, ont laissé une tache brune, brillante, du poids de 0gr000057. Ce résidu noircit par la chaleur; repris ensuite par deux gouttes d'eau, la solution portée dans la flamme la colore en jaune. L'analyse spectrale a permis d'apercevoir la raie sodique ainsi qu'un spectre calcique incomplet.

Le filtre interne, au travers duquel l'eau a passé, séché, présentait la teinte du papier exposé à la poussière du laboratoire; au microscope, on y apercevait des points noirs, des points gris, brillants et transparents, des taches ressemblant complètement à l'argile délayée et séchée, enfin des filaments organiques, les uns longs, les autres courts.

Le charbon provenant de la carbonisation en vase clos du filtre, incinéré, laisse une cendre siliceuse, brunâtre, du poids de 0gr000147. Pendant l'incinération, l'analyse prismatique de la flamme m'a permis d'apercevoir une raie sodique intense. Cette cendre mouillée de chlorure d'ammonium colore fortement la flamme en jaune, fournit indéfiniment le spectre sodique et laisse voir un spectre calcique incomplet, sans trace de spectre potassique.

Ayant, à l'aide du fluorure d'ammonium, éliminé l'acide silicique libre et combiné, puis traité le résidu à l'acide sulfurique, j'ai constaté dans le faible produit la présence du sodium, du calcium, de l'aluminium et du fer; mais j'ai complètement échoué en cherchant à découvrir la trace de potassium.

En admettant que le moyen auquel j'ai eu recours pour m'assurer de la nature et de la quantité de composés sodiques et calciques existant dans l'air fournisse des résultats exacts, on doit en conclure que l'atmosphère débarrassée par la pluie des poussières qu'elle tient en suspension et maintenue par la pluie à l'état de saturation ou très près de cet état, ne contient pas, pour un volume de 10 à 15 mètres cubes, un poids de composés sodiques solubles susceptible d'être déterminé à l'aide d'une balance accusant avec certitude *trois millièmes de milligramme.* Il y existe cependant du sodium, quoique l'analyse prismatique de la flamme d'une lampe de Bunsen qui brûle dans cet air ne permette pas d'y apercevoir la raie sodique.

Ainsi s'explique la présence du sodium dans les corps hygrométriques non sodés, exposés à l'air à l'abri des poussières qui, en le liquéfiant par l'absorption et, partant, par la condensation de l'eau de l'air, donnent des signes persistants de la présence du métal sodium. Tels sont incontestablement les chlorures de calcium et de lithium, comme je l'expose dans les notices consacrées à l'étude chimique et spectroscopique de ces corps. L'air de l'extérieur et l'air de l'intérieur, *en repos,* quoique imprimant aux flammes le caractère sodique, ne contiennent pas une quantité pondérable de composé sodiques solubles pour un volume de 10 à 15 mètres cubes. La quantité de matières minérales sodiques et calciques insolubles existant dans ce volume d'air, varie de *six à quinze centièmes de milligramme.*

On a signalé la présence du potassium parmi les matières minérales existant dans l'air libre de certaines régions.

Malgré tous mes efforts, je ne suis pas parvenu à découvrir trace de composé potassique soluble ou insoluble dans *l'air du haut de la ville de Bruxelles.*

Eau de pluie. — J'ai cru utile de contrôler mes recherches sur l'air par l'examen comparé de l'eau de condensation de l'air saturé d'humidité et de l'eau de pluie recueillie *en l'absence de tout vent.* J'ai opéré sur l'eau de

pluie tombée tant le jour que la nuit, afin d'être mieux à même de faire la part des cheminées dans la contamination de l'air.

L'eau de pluie a été récoltée au milieu du jardin, à 1 mètre du sol, après que l'air avait été lavé par une pluie fine de plusieurs jours. Dans ces conditions, l'eau de pluie ne devait, semble-t-il, contenir que les traces de matières minérales du nuage donnant naissance à la pluie, auxquelles se seraient joints les composés résultant des émanations des cheminées.

Pour recevoir l'eau de pluie, j'ai disposé sur une planche, à 1 mètre au-dessus de la pelouse, cinq capsules de porcelaine de Bayeux de 40 centimètres de diamètre. D'autre part, j'ai étendu sur une partie de la cour commune avec le jardin, une toile pour abriter le spectroscope, des lampes de Bunsen et tout ce dont j'avais besoin pour filtrer et évaporer l'eau de pluie récoltée. *Toutes les opérations sur l'eau de pluie ont été exécutées à l'air extérieur saturé d'humidité, mais privé de gouttelettes en suspension.* A mesure de sa récolte, l'eau a été reçue dans un vase de platine couvert, et filtrée après pesage. J'ai employé à cet effet des filtres doubles de papier, traités au préalable aux acides azotique et fluorhydrique dilués et purs, et ensuite à l'eau. Les filtres doubles étaient contenus dans un entonnoir de platine, s'engageant dans une ouverture faite dans un plan de verre poli reposant sur la cucurbite d'une cornue de platine dans laquelle l'eau pesée et filtrée a été réunie.

Pour la recherche de la nature et de la quantité des matières dissoutes ou restées sur le filtre, j'ai opéré comme je l'ai indiqué ci-dessus pour l'eau de condensation de la vapeur contenue dans l'air.

En même temps que je récoltais l'eau de pluie, j'ai fait fonctionner au second, hors de la croisée, à l'abri de la pluie, l'appareil de condensation, afin de pouvoir comparer les résultats obtenus de part et d'autre.

Eau de pluie tombée pendant le jour. — Absence de vent; température de l'air, 8°13; eau de pluie recueillie de 8 heures du matin à 3 heures de l'après-dîner, 153 grammes.

Pendant toute la journée, la lampe de Bunsen a brûlé à la cour, *sous la toile tendue* et complètement mouillée par la pluie, sans fournir à l'analyse prismatique de la flamme trace de raie sodique. Il en a été de même au second, hors de la croisée, sous l'abri, où fonctionnait l'appareil à condensation de la vapeur de l'air. La température du point de rosée était 7°90. Le poids de l'eau récoltée a été de 138 grammes.

L'eau de pluie filtrée était parfaitement incolore et *neutre* aux papiers réactifs. Lancée à l'état globulaire, à l'aide d'un pulvérisateur métallique *à vapeur* d'eau pure, dans la flamme de la lampe de Bunsen, brûlant à la cour sous la toile tendue mouillée, elle *jaunit* manifestement cette flamme. L'analyse prismatique de la flamme jaunie permet de voir la raie sodique, invisible auparavant dans la flamme brûlant dans l'air ou dans la flamme contenant de l'eau *pure* lancée par la pulvérisation métallique, privée intérieurement et extérieurement de toute poussière sodique.

Cinq gouttes de solution décime d'azotate d'argent produisent, dans 20 centimètres cubes d'*eau de pluie* filtrée, un trouble très prononcé. Cinq gouttes de solution décime d'azotate d'argent dans 20 centimètres cubes d'*eau de condensation* filtrée, font naître un trouble-limite. Une goutte de solution saturée de chlorure de baryum ne produit aucun trouble dans 10 centimètres cubes d'eau de pluie filtrée. Le produit de l'évaporation de 20 centimètres cubes d'eau de pluie au volume d'un demi-centimètre cube, est très légèrement troublé par une goutte de solution saturée de chlorure de baryum; tandis que le produit de l'évaporation de 18 centimètres cubes d'*eau de condensation* au volume d'un demi-centimètre cube, n'éprouve aucun trouble par une goutte de solution saturée de chlorure de baryum.

L'eau de pluie filtrée dégage, pendant son évaporation au bain-marie, une odeur de brouillard comme il en a régné lors de la pluie. Cent centimètres cubes de cette eau évaporée à 1 centimètre environ fournissent un liquide trouble, d'un jaune brunâtre. Ce liquide, ramené au bain-marie à siccité, laisse un résidu brun, hygrométrique, du poids de $0^{gr}000191$,

tandis que 100 centimètres cubes d'*eau de condensation* n'ont laissé qu'une tache brune du poids de 0gr000027.

Le résidu laissé par l'évaporation à siccité de l'eau de pluie, chauffé en vase clos au rouge obscur, se noircit fortement en dégageant une odeur de goudron de houille. Le produit repris par quelques gouttes d'eau et introduit dans la flamme de la lampe de Bunsen, la colore en jaune et fournit à l'analyse prismatique un spectre sodique intense, mais fugitif, ainsi qu'un spectre calcique faible et incomplet, *sans trace de la raie brune potassique.*

Le filtre par lequel l'eau de pluie a passé, séché, présente sur toute la surface une légère teinte d'un gris noirâtre et des points noirs en quantité innombrable, ainsi que des filaments. Carbonisé en vase clos et incinéré, il laisse une cendre siliceuse d'un brun rougeâtre, du poids de 0gr000225 ramené à 100 centimètres cubes d'eau filtrée.

Pendant l'incinération, j'ai constaté la raie sodique sans trace de spectre calcique ou potassique. Mouillée au chlorure d'ammonium, la cendre a fourni indéfiniment le spectre sodique et un spectre calcique très faible. Après l'élimination, à l'aide du fluorure d'ammonium, de l'acide silicique libre et combiné, et le traitement subséquent à l'acide sulfurique, j'ai reconnu encore le spectre sodique et un très faible spectre calcique, mais sans trace de raie brune potassique.

Le filtre interne, par lequel a passé l'*eau de condensation* de la vapeur existant dans l'air, séché, carbonisé et incinéré, a laissé 0gr000042 de cendre brune, siliceuse, contenant du sodium et de faibles traces de calcium, mais dans laquelle je ne suis pas parvenu, à l'aide de l'analyse spectrale, à constater la présence du potassium.

Eau de pluie tombée pendant la nuit. — La pluie fine a continué à tomber pendant toute la nuit et en l'absence du vent. Les résultats des essais ont été les mêmes, à l'intensité près des faits observés. Ainsi, il a fallu réduire au 1/100 de son volume l'eau filtrée pour constater, à l'azotate d'argent, la

présence du chlore, et aux 2/100 de son volume pour découvrir, à l'aide du chlorure de baryum, l'existence de l'acide sulfurique.

Le résidu de l'évaporation de 100 centimètres cubes d'eau filtrée était brun et pesait 0gr000115, formé essentiellement de matières goudronneuses avec des traces de composés sodiques et calciques complètement volatils, mais sans trace de composés potassiques.

Le filtre par lequel l'eau tombée pendant la nuit a passé, était incomparablement moins déteinté que celui qui a servi à la filtration de l'eau tombée pendant la journée, et le poids de la cendre brune laissée par son incinération ne s'est élevé, par 100 centimètres cubes d'eau filtrée, qu'à 0gr000098, c'est-à-dire à moins de la moitié du poids des cendres du filtre par lequel a passé, à volume égal, l'eau de pluie recueillie le jour, soit 0gr000225.

Ce dernier fait tend à prouver qu'en *l'absence de tout vent,* ce sont les cheminées qui interviennent, pour une grande part, dans la contamination de l'air par les substances minérales qu'on y rencontre autour des agglomérations d'habitations, et que le reste peut être attribué au nuage qui fournit la pluie. Mais avant de tirer une conclusion générale, il importe de répéter un grand nombre de fois ces essais, ce qui ne peut guère s'exécuter que dans un établissement organisé pour des recherches météorologiques.

J'ai constaté, du reste, à plusieurs reprises que la pluie entraîne si bien avec elle les matières solubles et insolubles en suspension dans l'air, qu'après de fortes pluies, *les dernières ondées* fournissent de l'eau tellement privée de chlorure et de sulfate, qu'il faut la réduire, par l'évaporation, aux deux centièmes de son volume primitif pour pouvoir y constater, à l'azotate d'argent et au chlorure de baryum, la présence du chlore et de l'acide sulfurique. Pendant l'été de 1881, j'ai reconnu non seulement l'absence du chlore et de l'acide sulfurique dans l'eau tombée à la fin d'une forte pluie d'orage, mais j'ai constaté, après la cessation de la pluie, que l'air extérieur est resté, pendant plusieurs heures de la journée, d'une

pureté telle qu'il était absolument impossible de découvrir trace de raie sodique dans le spectre de la flamme d'une lampe de Bunsen qui y brûlait.

A de rares exceptions près, la houille et le coke servent, à Bruxelles, de combustible pour alimenter les foyers; j'attribue à cet emploi l'absence du potassium dont la présence a été constatée dans les poussières atmosphériques d'autres contrées.

Je crois à peine nécessaire de faire remarquer que les résultats indiqués ci-dessus sont strictement adéquats aux conditions atmosphériques existant au moment même de mes observations. En effet, une longue expérience m'a permis de constater l'extrême variabilité de la nature des poussières de l'air d'après les vents régnants. Je ne puis pas affirmer avoir trouvé une seule fois l'air du haut de la ville identique à lui-même au point de vue des poussières. C'est après une pluie fine et sans vent, et pendant qu'elle continue à tomber, que l'atmosphère semble le plus dépouillée de poussières minérales. Dans ce cas, les poussières en suspension sont toujours teintées de noir par du charbon de fumée.

J'ai constaté avec certitude, par des observations de plus d'un tiers de siècle, que les poussières amenées par l'air en l'absence ou en présence de la pluie offrent, à l'intensité de la teinte près, une coloration en rapport constant avec la direction du vent qui les apporte.

L'air qui a passé sur la ville du nord ou du nord-ouest vers le sud ou le sud-ouest pour arriver au boulevard près duquel j'habite, amène toujours avec lui une poussière fine de silicates plus intensément teintée de noir par du charbon que celle qu'entraîne avec elle la pluie fine qui tombe en l'absence de tout vent. L'air qui arrive par un vent du sud ou du sud-est, avec ou sans pluie, apporte une poussière plus ou moins jaune, limoneuse.

Enfin, l'air qui vient par un vent d'est, avec ou sans pluie, amène une poussière grise, sablonneuse et très faiblement argileuse.

A mesure que, du côté de l'est, du sud et du sud-ouest, des constructions se sont élevées dans mes environs qui primitivement étaient complètement

découverts, les propriétés physiques des poussières déposées ont singulièrement changé, sans toutefois qu'il ait été porté atteinte aux caractères spécifiques de chacune d'elles. Les faits que je signale ici doivent se présenter dans toutes les contrées. Le jour où des recherches exactes seront instituées partout, point de doute qu'on reconnaîtra qu'il en est des poussières de l'air comme de l'eau qui traverse les terrains en leur empruntant les matières solubles qu'ils renferment, quelle que soit d'ailleurs la nature ou l'origine de ces matières.

La nature des poussières sera en rapport avec la composition du sol balayé par le vent et les émanations lancées dans l'atmosphère par les usines et les cheminées.

CHAPITRE III.

Recherches chimiques sur le chlorure, le chlorate, le perchlorate et le chloro-platinate de potassium [1].

INTRODUCTION.

D'après l'expérience acquise jusqu'à ce jour, le poids moléculaire du chlorure de potassium n'est pas conforme à l'hypothèse de Prout. Ce fait dépend il de ce que le poids atomique du potassium n'est pas en rapport simple avec le métal-argent qui sert à la mesure de ce rapport, ou bien est-il dû aux impuretés accidentelles que peut renfermer le chlorure soumis à l'expérience, ou bien enfin à ce que le potassium n'est pas un corps élémentaire? Tel est le problème que j'ai essayé de résoudre en reprenant l'étude du chlorure de potassium, qui a déjà été de ma part l'objet de longues investigations.

Dans mes *Nouvelles recherches sur les lois des proportions chimiques*, j'ai

[1] Cette étude a été commencée au mois de décembre 1878 et terminée en 1882.

dit : « Je dois donc avouer que j'ai été impuissant pour préparer, à l'aide « du chlorate de potassium, un chlorure que je puisse considérer comme « absolument pur. » En effet, après avoir éliminé successivement les matières étrangères contenues dans le chlorate de potassium le mieux purifié, j'ai constaté, dans le chlorure qui en provient, l'existence du silicium à l'état de silice et de silicates alcalins, parmi lesquels du silicate de sodium en quantité variable suivant les conditions de la production du chlorure. La somme du poids de la silice et des silicates alcalins s'élève à 1/20000. En transformant ce chlorure en chloro-platinate de potassium, je suis parvenu à diminuer de moitié le poids du résidu laissé par la volatilisation du chlorure de potassium. En ce qui concerne la silice et le silicate alcalin, la limite minima est donc 1/40000. Il m'a été impossible de me renseigner exactement sur la quantité de sodium existant dans le chlorure, et même sur l'état dans lequel la totalité de ce métal s'y trouve. Je crois toutefois que, le plus souvent, cette totalité existe à l'état de silicate. Je dirai plus loin le motif de cette opinion. D'après mon expérience, je puis affirmer qu'il n'y est pas toujours à l'état de chlorure sodique. En effet, à l'aide d'un sel d'argent, il est possible et même facile de s'assurer de la présence de 1/10000 de chlorure dans une solution de chlorate ou de perchlorate de potassium à l'eau *pure*. Or, une solution de ces sels dans l'eau absolument pure, qui, à l'analyse spectrale, donne des signes persistants et intenses de la présence du sodium, conserve sa limpidité absolue, et, exposée à la lumière, *à l'abri des poussières de l'air*, reste indéfiniment incolore, après avoir reçu une quantité convenable d'azotate ou de sulfate d'argent, phénomène qu'il est impossible de réaliser avec une solution de chlorate ou de perchlorate contenant 1/10000 de ces sels. M. Bunsen, du reste, a démontré que l'analyse spectrale décèle une quantité de chlorure de sodium 300,000 fois plus petite que par l'emploi des sels d'argent. L'impuissance des chimistes à se procurer, par la voie de la cristallisation ou autrement, des sels potassiques, lesquels, volatilisés dans une flamme

incolore ou dans l'étincelle électrique, ne fournissent pas la raie sodique, a porté M. Lockyer à croire au dédoublement du potassium en sodium et en un autre métal. Je n'insiste pas sur cette hypothèse : les travaux que j'expose plus loin ont pour but de rechercher le fondement qu'elle peut avoir en fait, tant pour le potassium que pour d'autres corps, tels que le lithium, le calcium, le strontium, le baryum, le thallium, l'argent, le mercure, le platine, l'iridium, etc. En admettant la possibilité de se procurer du chlorure de potassium privé absolument de sodium, de silice, de silicate alcalin et de toute autre matière étrangère connue, quelle garantie a-t-on que le métal qui y est contenu constitue en réalité un corps simple?

En se plaçant au point de vue de l'expérience actuellement acquise, il existe, pour considérer le métal de ce chlorure comme un être simple, autant de raisons qu'on en a pour regarder l'hydrogène contenu dans l'acide chlorhydrique comme un corps indécomposable. En effet, en faisant intervenir des forces chimiques, autrement puissantes que les forces physiques, les déplacements et les remplacements de la masse du métal engagée dans les combinaisons s'effectuent toujours de manière à reproduire une matière identique à elle-même, comme c'est le cas pour l'hydrogène, ni plus, ni moins. Le chlorure du chlorate, le chlorure du chloro-platinate de potassium, formés dans des conditions très différentes, sont identiques dans toutes leurs propriétés. Par mes travaux antérieurs, j'ai reconnu que la masse potassium, qu'elle provienne du chlorate, du chloro-platinate, de l'azotate, du tartrate potassique, est la même; elle est représentée par une *constante*. Je crois avoir été en droit de conclure, avec la généralité des chimistes, que le potassium est un corps indécomposable au même titre que l'hydrogène.

Voulant toutefois soumettre cette conclusion à une épreuve nouvelle, j'ai eu recours à une seconde voie d'investigation. Avant de la faire connaître, je me hâte de le dire, je n'ai eu aucune confiance dans la réussite de mon

entreprise. Le désir de m'éclairer et de découvrir la vérité, quelle qu'elle soit, a seul déterminé mes recherches.

Si le métal contenu dans le chlorure de potassium, provenant de la dissociation du chlorate *pur* par la chaleur, est un être simple, indécomposable, il faut, me semble-t-il, qu'en soumettant le chlorate à la chaleur, de manière à le ramener partiellement à l'état d'oxygène, de chlorure et de perchlorate de potassium, que le rapport du chlore au métal soit invariablement le même dans le chlorure et daus le perchlorate formé simultanément avec un même chlorure. Le chlorure qui a pris naissance lors de la formation du perchlorate, et le chlorure provenant de la décomposition subséquente de ce perchlorate, doivent être identiques sous tous les rapports.

Si, au contraire, le métal du chlorate de potassium pur est une substance complexe, susceptible d'être dédoublée, le chlorure et le perchlorate formés lors de la dissociation d'un chlorate de potassium pur, par la chaleur, doivent renfermer le chlore et le métal dans des rapports différents, et le chlorure produit en même temps que le perchlorate, ainsi que le chlorure résultant de la décomposition de ce perchlorate, doivent être différents.

En effet, l'action chimique se passe ainsi lorsqu'on soumet à une chaleur convenable du chlorate de potassium contenant du chlorate de sodium. En chauffant dans un vase de platine du chlorate de potassium mélangé de 5 p. c. de son poids de chlorate de sodium, on trouve, après la dissociation complète des chlorates, la presque totalité du sodium qui y est contenu, à l'état de chlorure sodique, dans le chlorure potassique formé. Le vase en platine est légèrement attaqué, et il se produit sensiblement du chloroplatinate de sodium, comme c'est toujours le cas lorsqu'on décompose le chlorate de sodium dans le platine.

Le perchlorate formé en même temps que les chlorures de potassium et de sodium ne renferme que du potassium. Par un traitement convenable à

l'alcool, suivi de cristallisations successives, suffisamment répétées, dans des vases de platine à l'abri de l'air sodique, on peut opérer le partage de manière à obtenir un chlorure de potassium contenant, d'une part, la totalité du sodium, et, d'autre part, du perchlorate de potassium qui se conduit à l'analyse spectrale comme tout perchlorate potassique qui a eu longtemps le contact de l'air, ou bien le contact d'un composé sodique plus soluble que lui, et dont ensuite on a éliminé, par la voie de cristallisations successives et des lavages à l'alcool, le sel sodique qui y était mélangé.

Si donc le métal du chlorate de potassium, tel qu'enfin je suis parvenu à le préparer à l'état de pureté, est une substance complexe, il est conforme aux analogies d'admettre que, par l'action d'une chaleur ménagée, le partage doit se faire de manière à concentrer dans le chlorure, ou dans le perchlorate, la totalité sinon une partie de l'un des composants du métal du chlorate.

La *constante* chimique des corps étant différente, l'expérience le démontre, le rapport du chlore au métal dans le chlorure et dans le perchlorate doit, par conséquent, être différent et renfermé dans les limites de la masse de ces constantes. Dans le but de m'assurer ce qui se passe dans la réalité des faits, j'ai institué une longue série d'investigations.

J'ai recherché d'abord s'il est possible de se procurer du chlorate de potassium ne donnant pas la raie sodique et susceptible de fournir du chlorure complètement dépouillé de matières étrangères à sa composition normale, fixes ou volatiles. Ayant eu la chance de réussir dans cette délicate entreprise pour le chlorate renfermant la silice et le sodium à l'état de silicate de potassium et de sodium, j'ai soumis le chlorate purifié à l'action de la chaleur, de manière à produire en même temps que du chlorure :

1° La plus grande quantité possible de perchlorate;

2° Une quantité de perchlorate suffisante seulement pour la production du chlorure nécessaire à la détermination de son rapport proportionnel avec l'argent pur.

Je vais faire connaître le plus brièvement possible toutes ces recherches et les résultats auxquels je suis parvenu.

DES MOYENS EMPLOYÉS POUR ÉLIMINER LES MATIÈRES ÉTRANGÈRES FIXES CONTENUES HABITUELLEMENT DANS LE CHLORATE DE POTASSIUM DES FABRIQUES DE PRODUITS CHIMIQUES.

Il résulte de faits suffisamment connus que le chlorate de potassium purifié par la voie de cristallisations successives, au point de ne plus troubler une solution décime d'argent, peut contenir encore du fer, du manganèse, du cuivre, de l'argent, et retient toujours du sodium, de l'aluminium, du calcium et du silicium.

Le cuivre et l'argent sont éliminés directement par l'addition d'une quantité suffisante de sulfure ou de sulfhydrate de potassium, à une solution de chlorate saturée à 100°. La presque totalité du fer et du manganèse reste en dissolution. Le fer et le manganèse ne sont précipités qu'en tant qu'on maintienne la solution saline en une légère ébullition pendant quinze à trente minutes; mais dans cette condition, le liquide, qui est alcalin, attaque sensiblement le vase en porcelaine ou en verre dans lequel l'opération s'effectue.

Le sel qui cristallise après le *refroidissement brusque* du liquide filtré dont on a éliminé ainsi le cuivre et l'argent, est souvent légèrement teinté de rose. Cette coloration disparaît par un lavage méthodique du sel à l'aide d'une solution *au millième* de sulfhydrate de potassium refroidie vers zéro degré, suivi d'un lavage à l'eau pure glacée. En se décolorant, le chlorate perd la majeure partie du fer et du manganèse ainsi que de l'aluminium, du sodium, du calcium et du silicium.

En dissolvant, jusqu'à saturation, dans l'eau pure et bouillante, le sel ainsi obtenu et en additionnant la solution d'une quantité de sulfhydrate de potassium pur, suffisante pour lui donner une réaction alcaline prononcée,

on obtient, par le refroidissement brusque du liquide *filtré,* un chlorate, en poussière cristalline toujours blanche, auquel un lavage à la solution au millième de sulfhydrate de potassium, suivi d'un second lavage à l'eau pure glacée, enlève le restant du fer, du manganèse, de l'aluminium, mais pas tout le silicium, tout le sodium et le calcium qui y sont contenus. En répétant un grand nombre de fois les redissolutions, les cristallisations et les lavages dans les mêmes conditions, c'est-à-dire dans des vases en porcelaine ou en verre, et *en présence de l'air sodifère et silicifère,* on parvient certainement à diminuer sensiblement le contenu du chlorate en sodium, en calcium et en silicium; mais il m'a paru qu'au quatrième traitement on arrive à une limite à laquelle les vases en porcelaine ou en verre et l'air ambiant apportent autant de silice, de sodium et de calcium que le traitement permet d'éliminer.

Après le troisième traitement, on est donc obligé d'opérer dans des vases de platine de forme appropriée et *à l'air confiné et purifié.* En agissant ainsi, je suis parvenu, par *six* cristallisations successives, dont les *trois* dernières dans le platine, à me procurer du chlorate privé complètement de silicium, de toute matière fixe quelconque et de sodium, si ce métal existe exclusivement dans le chlorate brut à l'état de silicate sodique, comme cela a été le cas pour les échantillons de chlorate, sauf *un,* qui m'ont été fournis. Si, au contraire, le sodium y est renfermé en partie sous forme de chlorate sodique, on arrive à une limite qu'on ne saurait guère *pratiquement* dépasser dès qu'on a réalisé la séparation de la silice par l'intervention du sulfure, du sulfhydrate ou de l'hydroxyde de potassium, en combinant même les cristallisations *avec des lavages méthodiques à l'alcool,* dans l'air confiné.

J'ai essayé d'appliquer ce moyen pour enlever au chlorure, au sulfate et à l'azotate de potassium, le silicium, l'aluminium et le calcium que l'on rencontre presque toujours dans ces composés purifiés par des cristallisations successives.

A l'aide de soins convenables, l'élimination de ces corps est très facile, surtout pour le sulfate de potassium. Après cinq cristallisations successives, dont les trois dernières opérées dans le platine et au sein de l'air confiné et purifié, j'ai réussi à obtenir un sulfate et un azotate qui, chauffés avec une quantité suffisante de sel ammoniac pur, produisent un chlorure se volatilisant sans laisser trace de résidu fixe. Cette étude m'a permis de constater qu'après l'élimination du silicium, de l'aluminium et du calcium, le sulfate, l'azotate et le chlorure retenaient encore du sodium, le chlorure et l'azotate en quantité *très minime,* le sulfate au contraire en quantité relativement notable, preuve évidente que dans les composés soumis à la purification, le métal sodium existait respectivement à l'état de sulfate, d'azotate et de chlorure. Je le répète, l'emploi du sulfure, du sulfhydrate et de l'hydroxyde pour entraîner le sodium n'est efficace que si ce métal se trouve dans le sel potassique exclusivement à l'état de silicate [1].

J'expose plus loin avec les détails nécessaires la préparation des chlorate, perchlorate et chlorure de potassium employés à mes recherches.

DES MOYENS EMPLOYÉS POUR M'ASSURER DE LA PRÉSENCE OU DE L'ABSENCE DE MATIÈRES FIXES DANS LE CHLORATE, LE PERCHLORATE ET LE CHLORURE DE POTASSIUM.

Pour constater la présence ou l'absence du fer, du manganèse, du cuivre,

[1] Je me suis assuré que le principe qui consiste à éliminer, à l'aide de cristallisations effectuées dans l'eau rendue alcaline par l'hydroxyde ou le sulfhydrate de potassium, la silice et l'alumine que renferme toujours le chlorate de potassium cristallisé dans l'eau pure, est applicable à l'élimination de la silice et de l'alumine que contient le sulfate sodique cristallisé dans l'eau pure. En transformant, à l'aide du chlorure d'ammonium, le sulfate purifié ainsi, j'ai pu me procurer du chlorate de sodium susceptible de volatiliser sans laisser trace de résidu, fait que je n'étais pas parvenu à réaliser jusqu'ici.

Désormais, on pourra reprendre le rapport proportionnel entre l'argent et le chlorure sodique, et s'assurer, sans hypothèse, si le poids atomique de l'argent et le poids moléculaire du chlorure sodique sont multiples par un nombre entier de l'hydrogène.

(Janvier 1879.)

de l'aluminium et du silicium dans le chlorate, le perchlorate et le chlorure de potassium, je me suis fondé sur les faits suivants :

Le chlorate et le perchlorate, dissociés par la chaleur dans un vase de platine pur et poli, se transforment nettement en chlorure et en oxygène sans mettre trace de chlore en liberté. Le dégagement de chlore constaté par tous les chimistes lors de la décomposition de ces sels par la chaleur, est dû à l'existence de matières étrangères dans les composés soumis à la dissociation et notamment à la présence du fer, du manganèse, du cuivre, de l'aluminium ou du silicium [1].

Le chlorure de potassium qui a été fondu est *incolore,* ou plus ou moins coloré en *rouge,* en *rose* ou en *vert,* suivant qu'il est privé ou contient du fer, du manganèse ou du cuivre.

Chauffé au delà de son point de fusion, le chlorure de potassium incolore se volatilise sans laisser trace de résidu lorsqu'il ne contient ni aluminium, ni silicium, ni calcium.

Si la quantité d'aluminium et de silicium à l'état de silicate d'alumine ou de silice dépasse 1/5000 environ du poids de la masse, le chlorure de potassium fondu présente immédiatement des points brillants flottant dans le liquide et constitués par de l'alumine ou de la silice ou du silicate d'aluminium. Dans le cas contraire, on ne voit apparaître des points brillants, par suite de la volatilisation du chlorure par la chaleur, que lorsque le contenu en alumine ou en silice ou en silicate d'alumine est ramené au 1/5000 environ du poids du chlorure.

Si le silicium existe dans le chlorure à l'état de silicate de potassium ou de sodium, comme c'est le plus souvent le cas, le chlorure fondu se présente sous la forme d'un liquide homogène, lors même que la proportion de silicate s'élève à un taux considérable de la masse.

[1] Dans une notice jointe au chapitre sur la préparation du chlorate, du perchlorate et du chlorure de potassium purs, j'expose le moyen auquel j'ai eu recours pour m'assurer de l'absence du chlore dans l'oxygène produit lors de la décomposition par la chaleur du chlorate et du perchlorate de potassium absolument purs.

Le platine mat, et même ce métal poli, sont mouillés par le chlorure de potassium fondu. Aussi, en volatilisant du chlorure contenant soit du silicate de potassium, soit du silicate de sodium, observe-t-on qu'à mesure que l'évaporation s'effectue, le chlorure laisse des *cercles concentriques* de silicate fixe qui vont en augmentant d'épaisseur.

La constance de l'apparition des cercles concentriques est telle qu'on peut se fonder sur elle, ainsi que je l'ai fait lors de la préparation du chlorate pur, pour juger de l'état d'avancement de la purification au point de vue de l'élimination de la silice combinée au potassium et au sodium.

En appliquant ce mode de recherche au chlorure obtenu à l'aide du chlorate de potassium, dit pur, des fabriques de produits chimiques, j'ai été à même de me convaincre de la quantité notable de matières fixes laissées par son évaporation.

Pour constater les faits qui précèdent, j'ai volatilisé le chlorure de potassium sur un couvercle concave d'un grand creuset de platine pur, à larges bords plans, pouvant contenir de 10 à 12 grammes de chlorate fondu. Ce couvercle reposait par ses bords sur un anneau formé d'un très gros fil de platine, supporté par *trois* blocs en terre réfractaire. Ces blocs étaient disposés de manière à constituer un canal fermé d'un côté, ouvert de l'autre, et destiné à contenir un chalumeau à gaz de l'éclairage, alimenté par une pompe à air, et à servir au dégagement des produits de la combustion. Le chalumeau aércarbohydrique était placé de manière à produire au *centre* du couvercle de platine la température la plus élevée possible, tout en empêchant ses bords plans de rougir au point de se souder à l'anneau qui le supportait. Les bords plans couvrant complètement l'anneau, les produits de la combustion ne pouvaient s'échapper autour du vase-couvercle et étaient forcés de sortir par le canal de dégagement.

En faisant fonctionner l'appareil dans une salle close, dont l'air est purifié par un repos de douze heures au moins, on peut procéder à la volatilisation du chlorure sans avoir besoin de placer, à une certaine distance

au-dessus du couvercle, un plan de platine pour empêcher de tomber dans le chlorure les poussières qu'on sait exister toujours dans l'air en mouvement. J'ajouterai que j'ai agi de la sorte lors des nombreux *essais qualitatifs* que j'ai exécutés tant pour rechercher l'état de pureté du chlorure obtenu par la dissociation du chlorate dit pur fourni par le commerce de produits chimiques, que pour m'assurer de l'état d'avancement de la purification des chlorures provenant de la décomposition de ces chlorates de potassium.

Lorsqu'il s'est agi d'*essais quantitatifs,* j'ai eu soin de suspendre, à l'aide de fils de platine, une large feuille de ce métal dans une position très inclinée et assez près de la surface du vase-couvercle pour diminuer le courant qui existe, quoi qu'on fasse, et empêcher la chute directe des corps en suspension dans l'air en mouvement.

En réglant le chalumeau, tant pour la quantité de gaz brûlé que pour sa position, on peut, à l'aide du moyen que je viens d'indiquer, volatiliser à l'air libre, dans l'espace de *dix-huit à vingt minutes,* 10 grammes environ de chlorure de potassium. Il faut, au contraire, au moins *trente* minutes en plaçant au-dessus et près de la surface du vase-couvercle évaporatoire une large plaque de platine fortement inclinée. Dans ce cas, une certaine partie du chlorure volatilisé se dépose sur la plaque et se trouve à l'état cristallin, transparent et incolore, au centre de la feuille, et à l'état de givre blanc de neige tout autour. On pourrait utiliser ce dépôt pour se procurer du chlorure privé de tout corps fixe, s'il n'était pas plus facile et plus sûr de l'obtenir complètement dépouillé de matières fixes et de sodium apporté par l'air, à l'aide du moyen indiqué ci-dessus et que j'ai exécuté à deux reprises sur une grande échelle, ainsi que je l'expose plus loin.

J'ai comparé le résultat auquel conduit ce moyen expéditif à celui, beaucoup plus long, que j'ai fait connaître dans mes *Nouvelles recherches sur les lois des proportions chimiques,* et qui consiste à pratiquer la volatilisation dans une nacelle de platine placée dans un tube de porcelaine garni inté-

rieurement de platine et chauffé au blanc, en faisant traverser un courant *d'azote sec.*

En appliquant à une partie de chlorure du nitre purifié avec les plus grands soins, dans lequel j'avais trouvé par ce dernier moyen $0^{gr}00056$ de résidu fixe, j'ai obtenu $0^{gr}00060$ par le nouveau moyen, pour $10^{gr}000$ mis en expérience. Les deux méthodes se valent évidemment.

Pour terminer cet exposé, je dois ajouter que l'expérience m'a prouvé qu'on ne peut pas compter sur la conservation du poids du vase de platine chauffé *au dard aércarbohydrique.* J'ai trouvé ce poids tantôt très légèrement augmenté, mais le plus souvent sensiblement diminué. Lorsqu'on veut arriver à des résultats aussi exacts que possible, il est nécessaire de peser le vase en platine sur lequel on a évaporé le chlorure, et de le peser une seconde fois, après avoir laissé séjourner *à froid, dans la cavité,* de l'acide fluorhydrique mêlé de son volume d'eau, puis de l'acide chlorhydrique dilué au vingtième, enfin après l'avoir lavé suffisamment à l'eau pure, conditions dans lesquelles le platine pur ne change pas de poids.

En prenant pour poids du résidu la différence entre la première et la seconde pesée du vase de platine rougi à blanc et refroidi ensuite, sous une cloche, dans le même air sec, on est certain d'arriver à un résultat aussi exact que le permet une recherche de cette nature.

Pour la recherche du *calcium* dans le chlorate et le chlorure de potassium, j'ai eu recours à l'analyse prismatique. Mais la quantité de ce métal étant rarement suffisante pour être décelée dans ces composés introduits dans la flamme, j'ai, après avoir transformé le chlorate en chlorure, volatilisé celui ci de manière à n'en laisser que quelques centièmes. J'ai porté ensuite le résidu dans la flamme d'un brûleur de Bunsen, ou dans le dard du chalumeau oxhydrique, pour rechercher les raies caractéristiques du spectre de flamme du calcium. En agissant ainsi, on se convainc facilement de la difficulté extrême de se procurer du chlorate et du chlorure de potassium dépouillés entièrement de calcium.

PRÉPARATION DU CHLORATE DE POTASSIUM.

Après avoir constaté qu'à l'aide d'une solution très étendue de sulfhydrate ou d'hydroxyde de potassium, on parvient à enlever, au chlorate de potassium, le silicium et le sodium existant dans ce sel *à l'état de silicate,* j'ai procédé, à deux reprises différentes, à la purification du chlorate du commerce de produits chimiques, que j'avais soumis à un essai préalable, en opérant une première fois sur *trois kilogrammes* et la seconde fois sur *deux kilogrammes* de ce sel d'origines différentes. Le chlorate à purifier contenait du fer, du manganèse, du cuivre, beaucoup de sodium, de la silice, de l'aluminium, du magnésium, du calcium, des chlorures et des sulfates, enfin des poussières organiques. J'ai opéré la purification ainsi qu'il suit :

A une quantité d'eau suffisante portée et maintenue vers 100° dans deux grandes capsules de porcelaine, on a ajouté, jusqu'à saturation, le chlorate pulvérisé, et l'on a filtré la solution pour éliminer les poussières en suspension. Le liquide filtré, porté de nouveau vers 100°, a reçu une solution étendue de sulfhydrate de potassium [1] en léger excès et a été filtrée immé-

[1] La préparation de l'hydroxyde et du sulfhydrate de potassium dissous et privé autant que possible de sodium, est une opération fort délicate. J'ai obtenu les composés employés dans mes recherches à l'aide de l'oxyde de potassium produit, par le procédé de Wöhler, c'est-à dire en chauffant, dans un grand creuset de cuivre provenant de l'électrolyse du sulfate pur, un mélange de nitre et de cuivre en excès, purs et divisés. Le nitre provenait de l'azotate purifié pour les poudreries. Je l'avais fait cristalliser *trois* fois dans une solution au $^1/_{1000}$ de sulfhydrate de potassium, *sept* fois dans une solution au $^1/_{1000}$ d'hydroxyde de potassium, *en opérant dans l'air confiné purifié,* et dans une grande cornue de platine; enfin, *deux* fois dans de l'eau pure. L'azotate, qui avait cristallisé trois fois dans le sulfhydrate transformé en chlorure, se volatilisait *complètement;* mais, introduit dans la flamme, il donnait, à l'analyse prismatique de celle-ci, la raie sodique d'une intensité relativement prononcée. Il contenait donc encore du sodium, sans doute à l'état d'azotate. Après l'avoir fait cristalliser encore *quatre* fois dans l'eau rendue alcaline par l'hydroxyde de potassium, et *deux* fois dans l'eau pure, il colorait la flamme en bleu légèrement violacé, et fournissait jusqu'à sa volatilisation complète, qui s'effectue avec une rapidité extrême, la raie sodique *très faiblement* colorée en jaune. Je dois donc avouer qu'en opé-

diatement après. Par un refroidissement brusque, la solution a déposé un sel en lamelles fines, colorées en *rose*. Le liquide surnageant, qui était coloré, a été écarté complètement. Le sel a été introduit dans un grand entonnoir à bords rodés, muni d'un tampon de toile purifiée, et couvert d'un plan de verre dépoli et douci, percé d'un trou. L'entonnoir était adapté sur un grand flacon à deux tubulures, en communication avec une trompe à eau. Après avoir essoré le sel dans de l'air purifié, on l'a arrosé d'eau glacée, contenant un millième environ de sulfhydrate de potassium, en faisant fonctionner la trompe jusqu'à la décoloration complète du chlorate. La solution de sulfhydrate a été remplacée ensuite par de l'eau glacée pure, pour enlever autant que possible l'alcali et les sels étrangers.

Les lamelles salines parfaitement incolores ont été finement pulvérisées dans un mortier de Wegwood, et la poudre a été reportée dans le grand entonnoir et lavée à nouveau à l'eau pure glacée.

Le chlorate ainsi traité avait une réaction sodique très prononcée. On en a saturé de l'eau portée à 100°. La solution, n'étant pas limpide, a été filtrée, et au liquide chauffé pour redissoudre tout le chlorate cristallisé par le refroidissement, on a ajouté une solution de sulfhydrate en quantité suffisante pour lui donner une *réaction alcaline*. Le liquide ne s'est point troublé ni coloré, et le chlorate qu'il a déposé par le refroidissement brusque était en lamelles fines et *incolores*.

rant sur du nitre déjà purifié, j'ai été impuissant pour préparer, par la voie de cristallisations successives dans une eau alcaline et dans l'eau pure, un azotate de potassium privé *absolument* de sodium. Mais, à en juger par la faible intensité colorante de la raie sodique, la quantité de sodium retenu par le nitre ne dépasse pas celle qu'on trouve souvent dans l'air SEC, au repos depuis dix-huit heures, d'une très grande salle.

La solution d'hydroxyde de potassium provenant de la reprise par l'eau de l'oxyde potassique résultant de l'action du cuivre sur le nitre, contient toujours du cuivre. La séparation du cuivre de la solution d'hydroxyde a été opérée à l'aide de l'acide sulfhydrique employé en quantité convenable. La transformation de l'hydroxyde privé de cuivre, en sulfhydrate, la conservation de l'hydroxyde ainsi que du sulfhydrate dissous, ont eu lieu dans des vases de platine fermés, pour soustraire ces composés au contact de l'air.

Le sel a été essoré et lavé à la trompe, d'abord à l'eau glacée contenant un millième de sulfhydrate de potassium, et ensuite à l'eau pure glacée. Il a imprimé à la flamme le caractère sodique, mais d'une manière infiniment moins prononcée que le chlorate dont il est provenu.

Dissous dans l'eau, il n'a plus troublé une solution de chlorure de baryum, mais très sensiblement l'azotate d'argent.

J'ai répété dans la porcelaine, une troisième fois, le traitement que je viens de décrire, et quoique j'eusse opéré à l'air sodifère du laboratoire, le chlorate essayé a communiqué à la flamme d'un brûleur de Bunsen un caractère sodique si peu prononcé qu'il a fallu recourir à l'analyse spectrale pour y constater avec certitude la présence du sodium.

La solution du sel n'a plus troublé l'azotate d'argent, mais le chlorate décomposé par la chaleur a dégagé sensiblement du chlore, et le chlorure qui en est provenu, volatilisé par le moyen indiqué ci-dessus, a laissé un faible résidu, dans lequel j'ai constaté la présence de la silice, du potassium, du sodium, de l'aluminium et du calcium.

Ayant reconnu, ainsi que je l'ai exposé plus haut, par des expériences préliminaires, qu'en continuant le traitement dans des capsules de porcelaine et dans le verre, on introduit dans le chlorate autant de silice et de sodium que l'emploi du sulfhydrate de potassium permet d'en éliminer, j'ai continué les opérations exclusivement dans le platine et, autant que possible, dans de l'air confiné et purifié. A cet effet, j'ai opéré la dissolution dans de l'eau portée à l'ébullition dans la cucurbite d'une grande cornue de platine surmontée de son chapiteau, dont *le col contenait un fort tampon de coton lavé à l'alcool éthéré, séché et imbibé ensuite d'une solution de chlorate de potassium saturée.*

Lorsque l'eau a été saturée, le liquide a été rendu alcalin par du sulfhydrate de potassium, et immédiatement refroidi en plongeant la cucurbite dans de l'eau froide continuellement renouvelée et remplacée à la fin par de la neige. En inclinant la cornue sur le côté, on a fait écouler l'eau mère

par l'ouverture du col du chapiteau, dont on avait retiré le tampon de coton imbibé de chlorate dissous. En pénétrant ensuite la masse saline avec un tube résistant de caoutchouc, traité successivement par une solution diluée et bouillante de potasse pure, par l'acide acétique dilué et enfin par de l'eau pure, on a éliminé par aspiration le restant de l'eau mère, qu'on a remplacée à plusieurs reprises par de petites quantités d'eau glacée, contenant de l'hydrate de potassium, et ensuite par de l'eau pure glacée, jusqu'à ce que le liquide aspiré fût tout à fait neutre au tournesol.

Après ce *quatrième* traitement, le sel introduit dans la flamme du brûleur de Bunsen lui a imprimé une coloration *bleu pâle*. Au moment de faire l'essai, l'air de la grande salle où je travaillais ne donnait aucune trace de spectre sodique; néanmoins, après l'introduction du chlorate, au bout d'une boucle en fil fin de platine récemment rougie, on a aperçu, quoique très faiblement, la raie sodique.

Quelques grammes de ce chlorate ont été transformés en chlorure par l'action de la chaleur, et celui-ci a été volatilisé par le moyen indiqué ci-dessus. Lorsqu'ils ont été réduits au centième environ de leur volume primitif, le résidu a commencé à former de très faibles anneaux concentriques de silicate fusible à température plus élevée. On a poussé la volatilisation jusqu'au bout, et le chlorure s'est évaporé *sans déposer des points brillants, mais une série d'anneaux excessivement minces, incolores, transparents et très fusibles*. Ces petits anneaux, chauffés au dard oxhydrique, lui ont communiqué une coloration *violette*. L'analyse prismatique de la flamme a permis de constater la présence de la raie sodique à côté du spectre du potassium, mais l'absence complète des raies caractéristiques du calcium, quoique cependant la température ait été portée assez haut pour fondre le platine dans lequel le chlorure a été volatilisé.

En présence de ce résultat, j'ai renouvelé la solution du chlorate et sa cristallisation au sein de l'eau contenant un millième d'hydroxyde de potassium provenant du nitre aussi pur que j'ai pu me le procurer. J'ai

effectué le lavage successif du sel à l'aide de cette même eau alcaline glacée, et enfin à l'eau pure glacée, en agissant, comme je l'ai exposé ci-dessus, dans une grande salle, *distincte du laboratoire.*

Le chlorate de ce *cinquième* traitement a coloré en *bleu pâle et pur* la flamme d'un brûleur de Bunsen, et à l'analyse prismatique de cette flamme je n'ai pas aperçu la raie sodique plus fortement que dans l'air sans chlorate.

J'ai transformé encore en chlorure une partie du sel. Sa dissociation s'est effectuée sans dégagement de chlore. Dix grammes du chlorure absolument incolore et *neutre* se sont volatilisés sans laisser trace de résidu visible au microscope.

Craignant néanmoins la présence de traces de poussières et d'alcali dans la même saline, j'en ai effectué la solution dans l'eau pure presque bouillante, et j'ai fait passer le liquide saturé par des petits filtres de papier purifié à l'eau acidulée par les acides fluorhydrique et chlorhydrique et l'eau pure, et contenus dans des entonnoirs de platine. Les liquides filtrés ont été reçus dans des vases de platine, *le tout étant placé sur des plans de verre doucis et couverts d'une cloche à douille, à bords rodés et doucis, et à parois mouillées,* pour empêcher la chute des poussières de l'air.

Après filtration et un lavage soigné des filtres à l'eau, il m'a été impossible de constater à la surface du papier la moindre trace de poussière ou de dépôt quelconque.

La solution filtrée, qui n'était plus saturée à l'ébullition, a été réunie dans la grande cornue de platine dont le col pénétrait très avant dans un ballon, et concentrée jusqu'à pellicule, puis brusquement refroidie. L'eau mère, quoique colorant la flamme en bleu pâle et *ne donnant pas la raie* sodique, a été complètement écartée. Le chlorate a été séché dans la cornue de platine surmontée de son chapiteau, dont le long col pénétrait profondément dans un ballon rempli d'air purifié, en plaçant la cornue dans un bain d'air chauffé vers 100°.

Des *cinq kilogrammes* de sel du commerce mis en œuvre en deux opéra-

tions, je n'ai retiré que *quatre cents grammes* de chlorate que j'ai pu regarder comme pur, soit *huit pour cent* seulement du poids du sel employé.

A l'aide du chlorate obtenu dans chaque opération, j'ai fait, avec tous les soins possibles, un essai pour déterminer la quantité de matière fixe que laisse à l'évaporation le chlorure qu'il fournit par sa dissociation effectuée dans un creuset de platine couvert. J'ai pris $5^{gr}007$ de chlorure du premier chlorate et $8^{gr}190$ de chlorure du second chlorate; dans l'un et l'autre essai, la matière mise en expérience s'est volatilisée *sans laisser trace de résidu, je ne dis pas pondérable, mais visible au microscope.*

Ces deux recherches, dont l'exécution a été aussi laborieuse que fastidieuse, me permettent de déclarer qu'en se plaçant dans des conditions convenables, il est possible, contrairement à ce que j'ai pensé autrefois, de se procurer du chlorate et, partant, du chlorure de potassium privé *absolument* de sodium et de matières fixes.

PRÉPARATION DU PERCHLORATE DE POTASSIUM.

Le chlorate de potassium, dont j'ai exposé ci-dessus la préparation, devait servir à l'obtention du perchlorate et du chlorure de potassium purs.

D'après ce que j'ai dit plus haut, j'ai eu pour but d'opérer la décomposition du chlorate de manière à produire, d'une part, la plus grande quantité possible de perchlorate, et, d'autre part, une quantité de perchlorate suffisante seulement pour la production du chlorure nécessaire à la détermination de son rapport proportionnel avec l'argent.

Les travaux de M. de Marignac ont fait connaître les règles à suivre pour arriver à ce résultat, et je n'ai rien à y ajouter. Je me bornerai à dire que j'ai opéré la transformation du chlorate en perchlorate et en chlorure, dans la cucurbite préalablement *polie intérieurement,* d'une grande cornue de platine, dont le long col du chapiteau était engagé très avant dans un

large tube, long de 50 centimètres, contenant une colonne d'amiante feutrée, ainsi que je l'expose plus loin dans une notice spéciale.

La cornue reposait, par trois points seulement, sur un double triangle en terre de pipe, dont la solidité était assurée par des fils de fer traversant les tiges; elle était chauffée à l'aide de la flamme d'un *seul* brûleur de Bunsen, et, afin de régulariser la chaleur, ce qui est *indispensable,* deux toiles métalliques, à tissu serré, étaient interposées, distantes l'une de l'autre de 1 centimètre et la supérieure éloignée de 1 centimètre du fond de la cucurbite.

J'ai effectué la transformation en quatre opérations : deux ayant pour but d'obtenir de 50 à 60 p. c. environ de perchlorate de potassium, et deux, 10 p. c. seulement de ce sel, tout en décomposant entièrement le chlorate mis en expérience.

La première opération a été exécutée à la plus basse température possible; elle a exigé pour s'accomplir au delà de vingt-six heures. J'ai constaté ainsi qu'en maintenant le chlorate fondu à la température à laquelle il se produit un dégagement lent d'oxygène et que le vase fait entendre un bruit ou chant analogue à celui qu'on entend lorsque de l'eau aérée est chauffée vers 80° dans un vase métallique, la dissociation s'effectue avec production de chaleur, la masse fondue se trouble à la longue et finit par devenir pâteuse. Arrivé à cet état, tout le chlorate est détruit et le maximum de perchlorate est obtenu. Le dédoublement s'effectue sans dégagement de trace de chlore, mais l'oxygène dégagé sent l'*ozone.* Si, pendant la dissociation, qui est exothermique, on n'a pas suffisamment modéré l'application de la chaleur, la masse peut s'échauffer jusqu'à produire l'incandescence du vase de platine, ainsi que je l'ai constaté souvent en exécutant la dissociation du chlorate dans un creuset de platine couvert. Dans ce cas, non seulement le chlorate se décompose sans formation de perchlorate, mais la majeure partie de ce sel déjà formé se détruit pour ne laisser que du chlorure. Cette décomposition est alors explosive et peut, si l'on n'y prend garde, entraîner la perte d'une partie du sel soumis à l'action de la chaleur. Que le dédouble-

ment s'effectue d'une manière *lente* ou *brusque,* le chlorure et le perchlorate produits sont blancs, il n'y a aucun dégagement de chlore libre, le chlorure est absolument neutre au tournesol et le vase de platine poli n'est nullement altéré.

J'ai mis les plus grands soins à m'assurer de ces faits, ainsi qu'il est dit dans la notice spéciale consacrée à ce sujet, parce que lors de mes travaux antérieurs, en opérant sur du chlorate silicifère, j'ai toujours constaté un dégagement sensible de chlore, une très légère attaque du platine et la présence de ce métal à l'état de chloroplatinate dans le chlorure produit.

Je me suis conduit d'après ces données pour obtenir la plus grande quantité possible de perchlorate.

Dans deux opérations exécutées dans ce but et menées à bonne fin, j'ai chauffé le chlorate à une température suffisante seulement pour provoquer un dégagement *très faible* d'oxygène, et j'ai maintenu pendant *deux jours et demi* consécutifs la chaleur à l'état stationnaire, depuis 8 heures du matin jusqu'à 6 heures du soir, laps de temps qu'il a fallu pour rendre la masse pâteuse et obtenir, à la température constante, la cessation du dégagement d'oxygène et l'absence de très légère fumée dans le large et long tube où pénétrait le col du chapiteau de la cornue.

Pour me procurer le perchlorate nécessaire à la production de la quantité de chlorure voulue pour la détermination de son rapport proportionnel avec l'argent, je me suis fondé sur le temps qu'exige, *à température constante et la moins élevée possible,* la décomposition totale du perchlorate opérée sur un mélange à poids à peu près égaux de chlorure et de ce sel, provenant de 100 grammes environ de chlorate.

Après la cessation du dégagement d'oxygène à température constante, phénomène concomitant de la dissociation complète du chlorate et de la formation du maximum de perchlorate compatible avec cette dissociation, j'ai élevé lentement la température jusqu'à provoquer, à nouveau, un dégagement faible d'oxygène et l'apparition de fumée saline; j'ai ensuite main-

tenu la température stationnaire pendant six heures. J'avais constaté, par un essai préliminaire, qu'il fallait au moins douze heures pour décomposer, à cette température, la totalité du perchlorate contenu dans le mélange.

SÉPARATION DU PERCHLORATE ET DU CHLORURE DE POTASSIUM.

J'ai procédé à cette séparation en reprenant, par de l'eau pure froide, la masse saline et en employant successivement une quantité d'eau suffisante seulement pour la solution du chlorure à saturation. Immédiatement après la dissolution du chlorure, opérée dans l'air confiné et purifié, le liquide introduit dans la flamme d'un brûleur de Bunsen l'a colorée en bleu, mais d'une teinte beaucoup *plus foncée* que celle produite par le chlorate. Cette solution a été décantée chaque fois, et, quoique tout à fait limpide, elle a été versée directement sur un filtre purifié, avec les plus grands soins, aux acides fluorhydrique et chlorhydrique dilués et à l'eau pure, et contenu dans un entonnoir de platine, couvert d'une cloche à douille à parois mouillées, ainsi que le plan de verre sur lequel le tout reposait. Le liquide, reçu dans une capsule de platine partiellement couverte, a été évaporée à pellicule, sous une cloche remplie d'air saturé d'humidité, pour empêcher, *dans la limite du possible,* la solution à *saturation* de s'élever le long des bords de la capsule et d'y déposer ensuite du chlorure solidifié.

L'eau mère du chlorure cristallisé par refroidissement était *neutre* au tournesol; elle a été décantée dans une capsule de platine et évaporée de nouveau jusqu'à saturation, sous une cloche à parois humides. Le chlorure déposé par le refroidissement a été séparé de l'eau mère, et celle-ci a été évaporée jusqu'à siccité sous une cloche à parois humides, en écartant soigneusement le chlorure qui était monté le long des bords de la capsule. En agissant ainsi, j'ai obtenu en quantités décroissantes trois échantillons de chlorure formé en même temps que le perchlorate.

J'ai recherché, avec les plus grands soins, le spectre de chacun de ces trois échantillons ; je l'ai trouvé identique pour les trois.

L'échantillon intermédiaire a servi à la détermination de son contenu en matières fixes, contenu que j'ai trouvé nul.

Je dis plus loin comment j'ai traité chacun de ces chlorures pour les faire servir à la mesure de leur rapport proportionnel avec l'argent pur.

Sans sortir le perchlorate en poussière cristalline de la cucurbite de la cornue, je l'y ai soumis à trois cristallisations successives en écartant chaque fois l'eau mère et l'eau de lavage qu'on a traitées à part; elles ont fourni une masse saline colorant en bleu *pâle* la flamme de l'hydrogène et donnant un spectre potassique, privé de la raie sodique, identique à celui du chlorure formé en même temps que le perchlorate.

La solution bouillante de perchlorate, introduite au bout d'une spirale de fil fin de platine dans la flamme d'un brûleur de Bunsen, a coloré cette flamme en bleu très pâle. *L'analyse prismatique n'a pas permis de constater la raie sodique.* Cet essai a été répété à plusieurs reprises, lorsque l'état de l'air l'a permis, et toujours avec le même résultat.

J'avais plongé dans la même solution bouillante de perchlorate un grand nombre de spirales de fil fin de platine enduites de mousse de ce métal, et préalablement rougies; je les avais abandonnées sous une grande cloche remplie de l'air de la salle où je travaillais, dans le but de montrer à plusieurs personnes la coloration bleue imprimée à la flamme par le perchlorate pur et l'absence de la raie sodique dans le spectre de cette flamme. J'ai constaté qu'après vingt-cinq à trente minutes, le perchlorate cristallisé sur les spires de platine avait emprunté à l'air suffisamment de sodium pour faire apparaître la raie sodique d'une manière excessivement faible, à la vérité, mais indubitable. En effet, depuis l'instant où j'avais abandonné les spirales sous la cloche, l'air de la salle, qui s'échange par diffusion avec l'air de la cloche, était devenu sodique par suite du mouvement qu'on avait fait dans la salle. Il faut avoir été aux prises avec toutes

les difficultés qu'on rencontre dans l'exécution de recherches de cette nature pour s'en faire une idée exacte. Je m'explique, du reste, longuement à ce sujet dans l'étude que j'ai faite de l'air atmosphérique, et à laquelle je me permets de renvoyer le lecteur.

Le perchlorate de potassium cristallisé, à trois reprises différentes, dans la cucurbite de la cornue de platine, couverte de son chapiteau et remplie d'air confiné et purifié, y a été transformé en chlorure. Cette décomposition, opérée avec précaution, ne présente aucune difficulté : *le dédoublement en chlorure et en oxygène s'effectue sans dégagement de trace de chlore, et le chlorure est neutre au tournesol.*

J'ai traité le chlorure provenant du perchlorate absolument de la même manière que le chlorure qui s'est formé en même temps que ce sel, c'est-à-dire qu'on l'a repris par une quantité d'eau froide suffisante seulement pour le dissoudre. La solution a été filtrée au travers de papier soigneusement purifié, sans laisser, après lavage du filtre, trace du résidu. Le liquide limpide a été évaporé à 100° jusqu'à saturation dans une capsule de platine, partiellement couverte d'une feuille du même métal, et sous une cloche à parois mouillées. L'eau mère décantée du chlorure qui avait cristallisé, a été évaporée à son tour jusqu'à saturation à 100°, et enfin la nouvelle eau mère a été réduite à siccité dans un vase de platine partiellement couvert, sous une cloche à parois mouillées.

J'ai eu ainsi trois échantillons de chlorure du perchlorate formé dans la condition d'obtenir par la dissociation du chlorate, d'une part, la plus grande quantité de ce sel et la moindre quantité possible de chlorure, et d'autre part, le sixième au plus de perchlorate et le restant de chlorure.

L'échantillon intermédiaire du chlorure du perchlorate a servi à déterminer le spectre du métal qui y est contenu; j'ai trouvé ce spectre *identique* à celui du chlorure formé en même temps que le perchlorate.

Enfin, j'ai eu à ma disposition trois échantillons, en quantités décroissantes, par voie de cristallisation, de chlorure formé lors d'un essai fait

pour étudier les conditions à remplir pour la décomposition *partielle* du perchlorate formé après la dissociation complète du chlorate.

Tous les chlorures ont fourni, avec l'eau, une solution absolument *limpide* et *neutre* au tournesol; néanmoins, chauffée dans le platine avec du chlorure d'ammonium pur et à *réaction acide,* et dont la température avait été élevée assez pour émettre des vapeurs blanches, elle a produit une vapeur bleuissant manifestement le papier rouge de tournesol.

Craignant la présence de traces de sulfate de potassium dans ces chlorures, je les ai soumis tous à un traitement spécial.

TRAITEMENT DU CHLORURE DE POTASSIUM PAR LE CHLORURE D'AMMONIUM PUR.

Tous les échantillons de chlorure de potassium indiqués ci-dessus ont été fondus avec du sel ammoniac pur, qui a été préparé en faisant passer simultanément dans de l'eau pure, contenue dans un grand appareil de platine, de l'ammoniaque gazeuse et de l'acide chlorhydrique, en ayant soin de maintenir constamment l'*ammoniaque en excès.* Les gaz ont été amenés par des tubes en caoutchouc convenablement purifié, et lestés au platine pour maintenir au fond leur bout ouvert.

La solution, répandant une odeur d'ammoniaque prononcée, a été évaporée dans l'appareil en platine jusqu'à saturation. Après le refroidissement, opéré rapidement, l'eau mère a été décantée et écartée complètement.

Le chlorure d'ammonium resté dans l'appareil ne présentait pas *de réaction sodique,* preuve que, dans les conditions indiquées ci-dessus, l'ammoniaque et l'acide chlorhydrique gazeux n'amènent trace de sodium. J'insiste sur ce point, car l'emploi de ce sel ammoniac pour transformer des oxydes privés de sodium en chlorures fournit toujours ces composés donnant des signes certains de la présence du sodium lorsque ces chlorures

sont *hygrométriques*. Dans l'exposé de mes recherches sur le chlorure de calcium, je reviendrai sur ce sujet.

Ayant constaté que le sel ammoniac divisé emprunte rapidement du sodium à l'air, j'ai pris le parti de le sublimer dans le platine, *au sein d'une atmosphère d'ammoniaque sèche*. A cet effet, j'ai placé sur une rondelle de tôle d'une étuve à gaz, que j'ai décrite et figurée page 553 de mes *Nouvelles recherches sur les lois des proportions chimiques*, la cornue de platine contenant le sel à sublimer, en prenant la précaution de laisser en dehors de l'étuve les *deux tiers supérieurs* de la cornue, et d'abriter cette partie à l'aide d'une seconde rondelle de tôle contre le courant gazeux porté à la température de la volatilisation du sel ammoniac.

Après avoir engagé, à frottement, le col du chapiteau de la cornue, aussi avant que possible, dans un long tube, j'ai fait passer par celui-ci, et jusqu'à l'entrée du dôme du chapiteau, un tube à dégagement d'ammoniaque sèche, adapté, à l'aide d'un bouchon, au bout opposé de celui-ci.

L'air de la cornue étant complètement remplacé par de l'ammoniaque sèche, j'ai réglé de la manière suivante la chaleur à donner au courant gazeux provenant de la combustion du gaz de l'éclairage, pour produire une sublimation lente du sel ammoniac. Dans ce but, j'ai disposé contre le fond de la cornue de platine, en remplacement d'un thermomètre, un tube bouché par un bout, contenant du sel ammoniac et dont le bout ouvert sortait de l'étuve. Lorsque, par suite de l'élévation de la température du courant gazeux, j'ai vu se déposer *lentement* du sel ammoniac sous forme d'anneau sur la partie du tube bouché sortant de l'étuve, j'ai maintenu, pendant *cinq heures*, constant, à l'aide d'un régulateur, le courant de gaz de l'éclairage en combustion dans l'étuve. Cinq heures sont effectivement nécessaires pour la sublimation lente d'environ 150 grammes de sel ammoniac, quantité sur laquelle j'ai opéré.

Je suis entré dans ces détails minutieux, parce que j'en ai été sollicité par des chimistes qui, ayant voulu se procurer du sel ammoniac sublimé

dans le platine, en se conformant aux indications consignées page 473 de mes *Nouvelles recherches sur les lois des proportions chimiques,* ont échoué dans leur tentative.

Le sel ammoniac volatilisé dans les conditions que je viens de décrire se condense dans la cucurbite même, sous forme d'un anneau *très épais, transparent, incolore, élastique,* qui se détache spontanément après quelque temps de refroidissement, en devenant tout à fait opaque. Le chapiteau se remplit de sel ammoniac pulvérulent, exhalant une forte odeur d'ammoniaque, et empruntant rapidement du sodium à l'air.

Le chlorure d'ammonium sublimé ne communique aux flammes aucun caractère sodique; mais conservé sous une cloche, à l'abri des poussières de l'air, il condense lentement à sa surface des composés sodiques, comme le font d'ailleurs tous les corps solides, dans des conditions analogues.

Je reviens au traitement du chlorure de potassium par le chlorure d'ammonium.

Pour opérer la fusion du chlorure de potassium, j'ai placé au fond d'un grand creuset de platine, *absolument privé de fer* [1], d'abord un lit de chlorure alcalin en poudre cristalline, puis un fragment de sel ammoniac, et j'ai rempli ensuite le creuset du chlorure à fondre mêlé de quelques petits fragments de sel ammoniac. Après avoir couvert le creuset de son couvercle, je l'ai chauffé lentement au rouge sombre, puis maintenu au moins

[1] On prive un creuset confectionné avec du platine pur, du fer que le martelage y introduit, en le traitant au rouge sombre par du chlorure d'ammonium. On répète ce traitement jusqu'à ce qu'on obtienne, par la fusion d'un mélange de chlorure alcalin et de sel ammoniac purs, un culot de chlorure *fondu*, complètement *incolore*. Tant que le platine retient des traces de fer, un chlorure alcalin qu'on fond dans ce métal avec du sel ammoniac produit une masse colorée en rouge ou en rose, et abandonne de l'oxyde ferrique par sa dissolution dans l'eau. Les chlorures alcalins fondus dissolvent sensiblement de l'oxyde ferrique et l'abandonnent par le refroidissement. Il suffit de reprendre par de l'eau froide les chlorures ferrifères fondus, pour obtenir par filtration de la solution et l'évaporation du liquide, une masse saline tout à fait blanche, qu'on peut fondre dans un creuset de platine pur avec du sel ammoniac, pour obtenir, par la solidification, un culot absolument incolore.

quinze minutes au *rouge vif*, jusqu'à ce que, en soulevant le couvercle, les bulles gazeuses, qu'on observe sur les parois d'un creuset contenant du chlorure alcalin fondu avec du sel ammoniac, eussent disparu. J'ai coulé rapidement le chlorure dans une capsule de platine, récemment rougie et refroidie. Si l'opération a été bien conduite, c'est-à-dire si le chlorure a été maintenu suffisamment longtemps en fusion à température élevée, le culot est *incolore, limpide, transparent* et ne renferme aucune bulle gazeuse.

Lorsque j'ai constaté la présence de bulles, signe de l'existence du sel ammoniac ou des produits de la décomposition, *j'ai soumis le culot à la refonte* dans un double creuset de platine pur, et j'ai versé ensuite le chlorure fondu dans une capsule de platine.

Les culots refroidis ont été concassés dans un mortier d'agathe, et les cassons, dont les bords étaient devenus laiteux, introduits dans des flacons bouchés à l'émeri.

Provenant de chlorate et de perchlorate ne laissant à la volatilisation aucune trace de matière fixe, je me suis naturellement dispensé de rechercher à nouveau si les chlorures en contiennent. Les soins minutieux et fastidieux, mais indispensables lorsqu'il s'agit de résoudre des questions de principe, que j'ai pris pendant le travail de préserver les sels de la chute des poussières siliciques et sodiques de l'atmosphère, répondent assez de leur degré de pureté.

CHLORURE DE POTASSIUM DU CHLOROPLATINATE DE POTASSIUM.

Après avoir constaté la possibilité de priver le chlorate de potassium *de toute matière fixe,* j'ai tenu à me procurer du chlorure du chloroplatinate de potassium obtenu à l'aide du chlorate susceptible d'être volatilisé en entier. En agissant ainsi, j'avais pour but de contrôler mes anciennes déterminations du rapport proportionnel entre l'argent et le chlorure de

potassium, et de m'assurer en même temps de l'homogénéité de ce chlorure.

Pour la préparation du chloroplatinate, j'ai suivi la méthode des précipitations fractionnées, telles que M. Bunsen les a pratiquées pour la séparation du potassium, du césium, du rubidium et du sodium.

Je m'étais procuré, ainsi que je l'ai dit page 668 de mes *Nouvelles recherches sur les lois des proportions chimiques,* à l'aide de cristallisations successives, une très grande quantité de chlorate de potassium privé de métaux étrangers. Le chlorure qui en provenait laissait à la volatilisation *cinq cents millièmes* de silice mêlée de silicate de potassium et de sodium. Aussi donnait-il à l'analyse spectrale des signes persistants de la présence de ce dernier métal.

J'ai soumis au delà d'un demi-kilogramme de ce chlorate purifié, dans un grand appareil distillatoire en platine, à trois nouvelles cristallisations dans l'eau rendue alcaline par un millième d'hydroxyde de potassium du nitre pur, contenant des traces seulement du sulfure de potassium; j'ai opéré les dissolutions, les cristallisations, les essorages, les lavages à l'eau pure, autant que possible dans l'air confiné et purifié, en prenant toutes les précautions indiquées ci-dessus, et notamment en évitant soigneusement de laisser pénétrer l'air du laboratoire dans la salle où j'opérais, et l'air de cette salle dans l'appareil de platine.

Le chlorate provenant du troisième traitement ne donnait plus la raie sodique, et le chlorure qu'il laissait par sa dissociation se volatilisait *sans résidu aucun.*

J'ai redissous une quatrième fois le chlorate, mais dans l'eau pure, pour être certain de lui enlever tout hydroxyde de potassium employé. J'ai obtenu ainsi environ *cent cinquante grammes* de sel pur, qui a été amené en une fois à l'état de chlorure, en le chauffant avec des précautions extrêmes dans une grande cornue de platine, surmontée de son chapiteau, et en prenant les dispositions exposées ci-dessus pour m'assurer si la disso-

ciation s'effectue sans dégagement de chlore. J'ai constaté, en effet, que la transformation du chlorate en chlorure s'est effectuée sans dégagement de trace de chlore.

Le chlorure produit était *neutre* au tournesol; il ne donnait à l'analyse prismatique trace de raie sodique, et colorait la flamme de la lampe de Bunsen en *bleu foncé*. Je l'ai dissous dans deux litres d'eau pure condensée *dans un serpentin de platine* [1], et j'ai versé la solution dans un appareil distillatoire de platine, de cinq litres de capacité, susceptible d'être clos à l'aide d'un bouchon de platine, pour empêcher l'air d'y pénétrer.

DU CHLORURE PLATINIQUE.

J'ai préparé, d'autre part, du chlorure platinique aussi pur qu'il m'a été possible de l'obtenir. A cet effet, j'ai dissous 150 grammes de platine (privé d'iridium, de rhodium, de fer et de silicium et laminé fin, décapé à l'acide chlorhydrique bouillant) dans de l'eau régale pure, contenue dans une capsule de porcelaine de Sèvres, surmontée d'un entonnoir en verre à bords recourbés intérieurement, formant ainsi rigole, à laquelle est soudé un tube ouvert, destiné à l'écoulement du liquide provenant de la condensation des vapeurs émanées de l'eau régale pendant l'attaque du métal, et l'évaporation de la solution platinique jusqu'à siccité. Le résidu a été

[1] L'eau employée aux dissolutions et aux lavages, condensée à l'aide d'un serpentin de platine, a été conservée pour l'usage dans un très grand flacon de platine, bouché au platine. Cette eau provenait de l'eau de source distillée successivement : 1° avec un grand excès de solution très alcaline de permanganate de potassium, pour détruire les matières organiques; 2° avec une solution de sulfate aluminique, pour fixer les traces de l'ammoniaque renfermée toujours dans l'eau distillée au permanganate; 3° seule, pour retenir les traces de sulfate aluminique entraîné mécaniquement avec la vapeur. Lors des deux premières distillations, la vapeur d'eau a été condensée dans un réfrigérant d'étain. Ce n'est qu'à la troisième distillation qu'on s'est servi d'un serpentin de platine dont la partie supérieure, recourbée, pénétrait très avant dans une douille soudée au couvercle de la chaudière distillatoire, et dont la partie inférieure, également recourbée, pénétrait très avant dans le grand flacon de platine servant de réservoir à l'eau pure.

repris à l'eau pure. On a répété, à trois reprises différentes, les dissolutions à l'eau et les évaporations afin d'éliminer, aussi complètement que possible, le composé nitreux qu'il retient opiniâtrement.

Lors de la dissolution du platine, des évaporations et des redissolutions, la capsule, couverte de l'entonnoir condensateur, qui contenait les produits, était renfermée dans une cage de verre close, en communication avec une cheminée d'appel.

Le chlorure platinique était d'un rouge brunâtre à l'état solide ; il s'est dissous dans l'eau en produisant une solution limpide, mais colorée en jaune rougeâtre. Craignant la présence du chlorure platinoso-platinique, j'ai porté la solution à l'ébullition, et, à l'aide d'un tube traversant le bec de l'entonnoir, j'y ai fait passer un courant de chlore lavé, sous l'influence duquel elle est devenue d'un jaune orangé intense, quoique assez concentrée. Après avoir atteint ce résultat, j'ai interrompu le courant de chlore et j'ai maintenu la solution à 100°, jusqu'à ce qu'elle ne répandît plus l'odeur de chlore.

Immédiatement après sa préparation, j'ai porté, au bout d'une spirale en fil fin de platine récemment rougie, la solution dans la flamme d'une lampe de Bunsen; l'analyse prismatique de la flamme m'a permis de constater la présence de la raie sodique, jusqu'à ce que le platine provenant de la réduction du chlorure fût ramené à l'état de vive incandescence. L'expérience renouvelée dans la flamme de l'hydrogène a donné le même résultat. *Je n'ai pas aperçu d'autres raies.*

L'air de la cage de verre dans laquelle j'ai exécuté les opérations a donc amené du sodium dans le chlorure obtenu, car *les matières employées à sa préparation en étaient entièrement privées.*

Quoi qu'il en soit de la source du sodium, j'ai ajouté de l'eau pure à la solution platinique de manière à amener son contenu à *dix* pour *cent* de chlorure.

DU CHLOROPLATINATE DE POTASSIUM.

J'ai ajouté petit à petit, et sous une agitation continue de cette solution platinique, à la solution de chlorure de potassium un volume suffisant pour transformer en chloroplatinate environ les *quatre dixièmes* du composé potassique dissous, et j'ai laissé pendant *douze heures* le précipité en contact avec l'eau mère, en prenant soin de remettre le précipité en suspension chaque fois qu'il s'était déposé par le repos, ce dont on s'assurait en dévissant le bouchon de platine de l'appareil et en prélevant vers le milieu de la masse une partie du liquide.

Modifications du chloroplatinate de potassium. — La solution limpide a été décantée dans un grand vase de platine couvert. Elle était plus intensément colorée en jaune que ne l'est une solution aqueuse froide de chloroplatinate de potassium. J'ai observé ce fait à plusieurs reprises, en précipitant, *à froid,* un excès de chlorure potassique par du chlorure platinique, en solution étendue. Il suffit de porter à l'ébullition la solution fortement colorée pour que, par le refroidissement brusque ou lent, le liquide perde considérablement de son intensité colorante, en déposant en même temps du chloroplatinate grenu, très brillant, d'un jaune citron.

J'ai constaté le même fait, et à un degré plus prononcé, en précipitant par du chlorure platinique une solution froide de chlorure d'ammonium contenant un excès de ce composé en suspension pour maintenir l'eau mère à saturation. Le liquide reste intensément coloré en jaune pur ; en le portant à l'ébullition et en l'abandonnant ensuite au refroidissement spontané, il se décolore complètement, en déposant du chloroplatinate d'ammonium cristallisé et coloré en jaune très orangé, mêlé de sel ammoniac cristallisé, ce dont on s'assure aisément en reprenant le tout par une solution à moitié saturée de chlorure d'ammonium qui dissout le sel ammoniac sans toucher au chloroplatinate d'ammonium.

Il existe donc deux modifications du chloroplatinate de potassium et du chloroplatinate d'ammonium; elles se distinguent par leur état physique et par leur solubilité relative. Ces modifications sont fonctions de la température à laquelle ces chlorosels prennent naissance. Produits *à froid,* ils sont floconneux, d'un jaune *terne* et notablement solubles dans des solutions saturées des chlorures alcalins qui entrent dans leur composition.

Obtenus vers 100°, ces composés sont toujours grenus, cristallins, *à peine* solubles à froid dans des solutions saturées des chlorures alcalins et se séparant complètement par le refroidissement des solutions bouillantes et saturées de ces chlorures et notamment le chloroplatinate d'ammonium.

Je reviens au précipité de chloroplatinate de potassium resté dans l'appareil de platine; il était *floconneux,* d'un jaune terne; je l'ai suspendu dans l'eau pure, dans laquelle il s'est sensiblement dissous en colorant ce liquide en jaune pur, et j'ai introduit la bouillie avec les eaux de lavage du vase dans la cucurbite d'une cornue de platine couverte de son chapiteau, où j'ai procédé par décantation au lavage du précipité. J'ai continué le lavage jusqu'à ce que l'eau de décantation, colorée en jaune, convenablement concentrée à l'ébullition, refroidie et séparée du chloroplatinate cristallisé, *ne précipitât plus par une solution au dixième de chlorure platinique.*

Le lavage, pour être terminé, a entraîné la solution de près de la moitié du volume du chloroplatinate floconneux obtenu. J'ai remarqué, du reste, que pendant le lavage, le composé passait lentement de l'état floconneux à l'état grenu.

Avant de procéder à la dessiccation, qui a été effectuée dans la cucurbite de platine surmontée de son chapiteau, et partant autant que possible à l'abri de l'air ambiant, j'ai eu soin de porter, au bout d'une boucle en fil fin de platine, une partie du chloroplatinate dans la flamme de l'hydrogène qu'il a colorée en *bleu verdâtre,* du commencement jusqu'à la décomposition complète du chlorure platinique. La flamme est devenue ensuite d'un *bleu violacé.* L'analyse prismatique de ces flammes a permis de constater, avec

le spectre potassique, la raie sodique d'une manière *plus intense* que dans l'hydrogène, brûlant au même moment dans l'air.

Par sa dessiccation opérée à 100°, le chloroplatinate s'est beaucoup contracté; sa couleur est passée au jaune-citron très éclatant. Il a été conservé dans un vase de platine couvert, sous une cloche à bords *rodés* et *graissés*, sur un plan de verre douci, jusqu'à sa réduction par l'hydrogène.

Les eaux de lavage du chloroplatinate furent successivement ajoutées à l'eau mère de précipitation. Ce liquide, dont le volume était de 2 1/2 litres environ, contenait à peu près les *deux tiers* du chlorure de potassium mis en expérience.

Le liquide étant trop étendu d'eau pour laisser précipiter, par l'addition de la solution de chlorure platinique au dixième, la quantité de chlorure de potassium que je voulais en éliminer, je l'ai concentré dans l'appareil même et je l'ai réduit au volume de 1,350 centimètres cubes.

Pendant la concentration, il s'est déposé notablement du chloroplatinate de potassium, et la quantité en a augmenté encore par le refroidissement. J'ai ajouté ensuite au liquide, petit à petit, un volume de solution au dixième de chlorure platinique égal à celui employé en premier lieu. J'ai maintenu le précipité floconneux en suspension dans l'eau mère pendant toute une journée. Après ce laps de temps, le tout a été abandonné au repos. J'ai décanté enfin le liquide surnageant, fortement coloré en jaune, et j'ai procédé au lavage du chloroplatinate floconneux dans la cucurbite de la cornue de platine, de la manière indiquée pour le premier chlorate précipité. Lorsque le lavage était achevé, le composé platinico-potassique ressemblait en tous points au premier, quoiqu'il contînt du chlorosel à l'état grenu. Par sa dessiccation à 100°, dans la cucurbite de la cornue surmontée de son chapiteau, il est devenu d'un jaune-citron très brillant.

Introduit, *avant sa dessiccation*, à l'aide d'une boucle en fil fin de platine récemment rougie, dans la flamme de l'hydrogène, il a coloré celle-ci d'abord en *bleu verdâtre*, ensuite en *bleu violacé*. L'analyse prismatique des

flammes a fait constater à côté du spectre potassique, *identique* à celui du premier chloroplatinate, la raie sodique plus prononcée que dans l'hydrogène brûlant dans le même air. Toutefois, l'intensité colorante de la raie sodique n'était pas supérieure à celle offerte par le premier chloroplatinate.

Après sa dessiccation, le chlorosel a été conservé dans un vase de platine couvert, sous la même cloche que le précédent.

Les eaux de lavage du chloroplatinate ont été successivement ajoutées à l'eau mère de précipitation; le volume total du liquide était d'environ *deux mille six cents centimètres cubes*. Je l'ai concentré dans l'appareil distillatoire en platine jusqu'au volume de *sept cents centimètres cubes*. Par le refroidissement, le liquide a déposé une notable quantité de chloroplatinate.

Tout en laissant ce composé dans le liquide, j'y ai ajouté, *à froid,* petit à petit et sous l'influence d'une agitation continuelle, de la solution de chlorure platinique au dixième, tant qu'il s'est troublé, afin d'en éliminer, à l'état de chloroplatinate, tout le métal susceptible d'être ainsi précipité. Après un repos de dix-huit heures, j'ai décanté l'eau mère, très faiblement colorée en jaune, et j'ai procédé au lavage par décantation, en agitant comme je l'ai fait pour les deux premiers chlorates. Les eaux de lavage ayant déjà dissous au delà du tiers du volume du chloroplatinate, lorsque je parvenais encore à constater, dans le produit de leur évaporation, la présence de chlorure platinique libre, j'ai terminé le lavage à l'aide de l'alcool anhydre et froid.

Après le lavage, le chloroplatinate était d'un jaune-citron ressemblant complètement à celui dans lequel se transforme le chlorosel floconneux, sous l'influence d'une température de 100°, sauf toutefois qu'il manquait de brillant.

Introduit encore mouillé d'alcool, au bout d'une boucle en fil fin de platine récemment rougie, dans la flamme de l'hydrogène, il lui a commu-

niqué une couleur d'un bleu verdâtre, qui a passé au bleu légèrement violacé. L'analyse prismatique de ces flammes a permis d'apercevoir, à côté du spectre caractéristique du potassium, la raie sodique avec la même intensité relative que pour les deux premiers chloroplatinates.

J'ai enlevé l'alcool au chlorosel en le conservant pendant plusieurs jours sous une cloche, à côté de l'acide sulfurique.

L'eau mère de précipitation, contenant l'excès de chlorure platinique employé et les eaux de lavage saturées de chloroplatinate, qui devaient contenir le chlorosel le plus soluble en cas d'absence d'homogénéité chimique du chlorure alcalin mis en œuvre, furent évaporées avec précaution et par parties à la fois, dans la cucurbite d'une cornue en platine surmontée de son chapiteau, dont le col était engagé aussi avant que possible dans un ballon. Lorsque le volume du liquide fut réduit des trois quarts au moins et que déjà il eut déposé la partie la plus notable du chlorosel dissous, je l'ai refroidi rapidement pour opérer le dépôt à l'état de poussière fine du chloroplatinate resté encore dissous.

J'ai retiré le tout de la cucurbite en le versant dans un entonnoir de platine couvert, muni d'une bourre en fils fins de platine. La nouvelle eau mère filtrée, saturée encore de chloroplatinate, a été évaporée à l'ébullition, dans la cucurbite, jusqu'à saturation. Le chlorosel déposé par le refroidissement du liquide concentré a été joint à celui contenu déjà dans l'entonnoir de platine, et la nouvelle eau mère filtrée, introduite dans la cucurbite de la cornue de platine, a été évaporée à siccité au bain-marie. Le résidu, formé de chlorure platinique et de chloroplatinate potassique, a été repris par de l'alcool anhydre, et le tout a été versé dans l'entonnoir de platine contenant le chloroplatinate. J'ai épuisé ensuite la masse de chlorosel par de l'alcool anhydre et froid. L'entonnoir ayant été couvert d'une cloche à douille, j'ai continué le lavage à l'alcool tant que j'ai pu constater dans le dissolvant la présence du chlorure platinique.

Ayant prélevé, à l'aide d'une boucle en fil fin de platine récemment

rougie, du chloroplatinate épuisé à l'alcool et l'ayant introduit dans la flamme de l'hydrogène, j'ai constaté qu'il colorait d'abord cette flamme en bleu verdâtre et ensuite en bleu-violet. L'analyse prismatique de ces flammes, répétée à plusieurs reprises, a permis d'apercevoir un *spectre potassique identique* à celui des *trois* chloroplatinates précédents, et la raie sodique sensiblement plus forte que celle observée sur ces trois chlorosels.

Ayant reconnu, à l'aide d'une addition d'éther anhydre, la présence d'un chloroplatinate dans l'alcool qui a servi au lavage du chloroplatinate potassique, j'ai ajouté à cet alcool de l'éther anhydre jusqu'à cessation de trouble. Il a fallu à cet effet un volume d'éther égal aux *deux* tiers du volume de l'alcool. Le précipité formé, épuisé par un mélange à volumes égaux d'alcool et d'éther anhydre, recueilli et séché, pesait $0^{gr}0474$ pour *deux mille quatre cent trente-cinq centimètres cubes* d'alcool éthéré; examiné avec les plus grands soins, j'ai constaté que ce précipité d'un jaune terne se composait exclusivement de chloroplatinate de potassium. En effet, jusqu'à la volatilisation complète du métal alcalin qui y était contenu, il a donné le spectre potassique avec la raie sodique, guère plus fortement que le chloroplatinate lavé à l'alcool seul.

Voulant me renseigner sur la nature des chlorosels restés avec le chlorure platinique dans l'alcool éthéré, j'ai ajouté à celui-ci d'abord de l'eau pure et ensuite une solution de chlorure d'ammonium pur, en quantité suffisante pour transformer en chloroplatinate le chlorure platinique, et j'ai soumis, par partie à la fois, dans la cornue de platine, toute la masse à la distillation, d'abord au bain-marie et ensuite à feu nu, de manière à amener le résidu à siccité complète.

J'ai repris ce résidu par de l'eau bouillante et j'ai évaporé au bain-marie, sous une cloche à parois mouillées, la solution dans une *nacelle de platine*. Le chloroplatinate, qui était d'un jaune pâle et terne, a été réduit à l'hydrogène, dans la nacelle placée dans un tube de verre infusible, à la température la plus basse possible; j'ai volatilisé ensuite dans l'hydrogène le

chlorure d'ammonium produit. En effet, dans l'hydrogène, le chloroplatinate d'ammonium se scinde en platine et en chlorure d'ammonium, au-dessous de la température à laquelle ce composé se volatilise. Le sel ammoniac produit lors de la réduction se réunit sous la forme pulvérulente à la surface du métal réduit.

Après la réduction, j'ai épuisé, à l'eau pure, le gris de platine resté dans la nacelle, et j'ai évaporé successivement dans une autre nacelle de platine, tarée dans un tube bouché à l'émeri, toutes les eaux de lavage filtrées. Le résidu de l'évaporation, séché au préalable à 150°, était tout à fait blanc. Son poids, déterminé par substitution, après son refroidissement dans l'air sec, était de $0^{gr}01375$. Ce résidu était fortement hygrométrique et avait *une réaction alcaline prononcée.* J'ai reconnu par l'examen spectroscopique qu'il se composait exclusivement de *chlorure de calcium,* contenant *seulement des traces de sodium et de potassium.*

Quatre-vingts grammes de chlorure de potassium dépourvu complètement de calcium et de sodium ont été mis en expérience. J'ai transformé en chlorure platinique *cent cinquante* grammes de platine préparé par M. Matthey, de Londres, et privé de fer, d'iridium, de rhodium, de silicium et de sodium. *Huit litres* d'eau pure, condensée et conservée dans le platine, ont été employés aux dissolutions et aux lavages.

D'après les essais multiples que j'ai faits de l'eau condensée à l'aide de réfrigérants de platine et de l'eau régale, je puis affirmer que le calcium, trouvé dans le résidu, ne provenait ni de l'eau, ni de l'eau régale employées. Je ne puis donc suspecter que le platine qui a été fondu dans un creuset de chaux, à moins d'admettre que le calcium ait été amené par l'air de la cage de verre, en même temps que les traces de sodium, malgré les soins persévérants que j'ai pris pour me mettre à l'abri des poussières de l'air.

Du reste, j'ai constaté à plusieurs reprises qu'en refondant à l'air, au dard oxhydrique, du platine fondu et refroidi ensuite dans une cavité

de chaux on aperçoit pendant quelques instants le spectre calcique [1].

J'ai réduit séparément le chloroplatinate produit en *premier* et en *dernier* lieu, et j'ai réduit ensemble les portions obtenues en deuxième et en troisième lieu. Ces réductions ont été effectuées dans la cucurbite d'une cornue de platine, plongée dans un bain de magnésie, en suivant exactement toutes les dispositions prises et les moyens que j'ai exposés pages 675 et 676 de mes *Nouvelles recherches sur les lois des proportions chimiques,* et en prenant la précaution de les exécuter *à la température la plus basse possible,* afin de ne pas fritter le chlorure alcalin mis en liberté, et à continuer, à cette température, le dégagement de l'hydrogène tant que ce gaz a entraîné avec lui de l'acide chlorhydrique. J'ai chauffé ensuite le bain de magnésie dans lequel la cucurbite était plongée, jusqu'à ce que le mercure, contenu dans un tube bouché d'un bout, incliné et plongé profondément dans la magnésie, fût entré en une douce ébullition. J'ai maintenu ainsi pendant *une heure* le produit de la réduction du chloroplatinate dans un courant lent d'hydrogène pur et sec, et j'ai entraîné de cette manière l'acide chlorhydrique retenu opiniâtrément par le chlorure alcalin. Lors des trois opérations que j'ai faites, la totalité du chloroplatinate mis en expérience a été réduite.

La masse a été reprise et épuisée par de l'eau pure, fraîche. La solution de chlorure de potassium saturée ou diluée était *incolore,* ce qui n'est jamais le cas lorsque tout le chloroplatinate n'est pas réduit. Cette solution, après filtration au travers de papier lavé successivement aux acides fluorhydrique

[1] Depuis l'exécution de ces recherches et la rédaction de cette notice, M. Matthey, de Londres, m'a envoyé, pour examen, une *mousse très brillante* de platine, obtenue par *volatilisation,* lors de la fusion très en grand de ce métal, au gaz oxycarbohydrique, dans une cavité de chaux. Cette mousse, par son exposition à l'air humide, s'est fortement ternie, en se couvrant d'hydrocarbonate de calcium. Après avoir séparé l'hydrocarbonate calcique par l'acide chlorhydrique dilué, le platine isolé était complètement terne et d'un gris bleuâtre. Il est probable que la mousse brillante, plus blanche que le platine, était constituée par un alliage de calcium et de platine.

et chlorhydrique dilués et à l'eau pure, et évaporation dans le platine, sous une cloche à douille, a donné un résidu salin, blanc, qui, fondu dans un creuset de platine couvert, a fourni un liquide privé de toute trace de platine en suspension. *Ce liquide, coulé dans un vase de platine, a donné un culot* LIMPIDE *et* INCOLORE.

Une partie des trois chlorures fondus, dissoute dans l'eau, a fourni une solution d'une *limpidité* parfaite, *neutre* au tournesol et à la phénolphtaléine. Cette solution a coloré en *bleu violacé* la flamme de l'hydrogène. L'analyse prismatique de la flamme a permis de reconnaître pour les *trois chlorures*, en même temps que le spectre potassique, la raie sodique plus prononcée que dans le même hydrogène brûlant dans l'air. Comme contrôle, j'ai répandu, dans la flamme de l'hydrogène, du chlorure du chlorate employé pour la préparation du chloroplatinate, et la comparaison m'a conduit au même résultat.

J'ai constaté l'*identité* du spectre des *trois* chlorures retirés des chlorosels platiniques et, *sauf les traces de la raie sodique, leur identité avec le spectre du chlorure qui a servi à la préparation des chloroplatinates.*

Le long et délicat travail auquel je me suis livré, en disposant *de grands et coûteux appareils de platine qui m'ont été généreusement prêtés,* confirme donc le résultat de mes recherches antérieures sur l'homogénéité du chlorure potassique provenant du chloroplatinate, et prouve encore mon impuissance à obtenir par cette voie un chlorure ne donnant point la raie sodique.

A l'aide du procédé exposé dans une notice précédente, j'ai évaporé successivement sur une plaque concave de platine pur *cinq* grammes du chlorure obtenu en *premier* et en *dernier* lieu, et *dix* grammes du chlorure fourni par les chloroplatinates produits lors de la *deuxième* et de la *troisième* précipitation. Ces trois masses de chlorure se sont volatilisées sans laisser sur le platine une trace de résidu visible au microscope.

Sauf les traces impondérables de sodium amenées par le chlorure plati-

nique, ces trois parties constituent donc la matière qui s'unit au chlorure platinique, et leur rapport proportionnel avec l'argent doit être le rapport vrai de ce métal avec le chlorure de potassium envisagé comme substance spécifique, si, ce qui est probable, sinon certain, *d'après l'identité des spectres,* les résultats fournis par l'expérience sont identiques entre eux et identiques entre les chlorures du chlorate et du perchlorate de potassium.

Dans une notice spéciale, j'expose les recherches que j'ai entreprises pour élucider ces différentes questions.

DU MODE DE RECHERCHE DE LA PRÉSENCE OU DE L'ABSENCE DU CHLORE DANS L'OXYGÈNE DÉGAGÉ LORS DE LA DISSOCIATION DU CHLORATE ET DU PERCHLORATE DE POTASSIUM PAR L'ACTION DE LA CHALEUR.

La recherche de la présence ou de l'absence du chlore dans l'oxygène dégagé lors du dédoublement du chlorate et du perchlorate de potassium, est une opération des plus délicates à effectuer. En effet, l'oxygène dégagé est toujours nuageux, il renferme constamment du chlorate, du perchlorate et du chlorure de potassium entraînés. De plus, il possède l'odeur de l'ozone qui peut induire en erreur. Je n'ai réussi dans ma tentative qu'en opérant dans une cornue de platine purifié et parfaitement poli. Lorsqu'on décompose le chlorate ou le perchlorate dans une cornue de verre, même réfractaire, il y a toujours présence de chlore. Pour dépouiller complètement l'oxygène des composés potassiques qui le rendent nuageux, j'ai eu recours à l'amiante feutré, tel que je l'ai employé lors de la détermination de l'oxygène du chlorate en décomposant ce sel par la chaleur [1].

Voici les dispositions de l'appareil qui m'a servi : j'ai engagé, aussi avant que possible, le long col de la cornue de platine renfermant le sel potassique à dédoubler, préalablement fondu, dans un large tube de verre, long

[1] *Recherches sur les rapports réciproques des poids atomiques.* (*Bulletins de l'Académie royale de Belgique,* 2e sér., t. X, p. 109.)

de 50 centimètres. Au bout opposé de ce tube était soudé un tube de 5 millimètres de diamètre intérieur et recourbé à angle légèrement obtus; à ce bout se trouvait un cylindre, à peu près du diamètre du large tube, de ponce calcinée après avoir été humectée d'acide sulfurique concentré. Au-dessus de ce cylindre de ponce était disposée une colonne de 25 centimètres de longueur d'amiante feutré, fortement chauffé, convenablement tassé pour laisser filtrer librement l'oxygène, tout en arrêtant la poussière saline.

Le tube courbé, soudé au gros tube dans lequel le col de la cornue de platine était engagé, était fixé dans une des deux tubulures d'un bouchon en verre de 8 centimètres de diamètre, rodé à l'émeri sur un flacon de verre contenant un vase de platine rempli au tiers d'eau *saturée* d'ammoniaque absolument pure. Ce tube descendait très près de la surface de l'ammoniaque liquide.

A l'autre tubulure du bouchon était adapté un tube courbé à angle aigu, mis en communication, à l'aide d'un petit tube en caoutchouc, avec un appareil de Liebig contenant une quantité convenable d'eau pure. Le bout libre du tube de Liebig était relié à une trompe à eau servant d'aspirateur, qu'on pouvait faire fonctionner aussi lentement ou aussi rapidement qu'on le voulait.

Comme le col de la cornue de platine, en pénétrant très avant dans le large tube long de 50 centimètres, ne bouchait pas complètement l'ouverture de celui-ci, l'atmosphère intérieure pouvait s'échapper et l'air extérieur pouvait pénétrer dans le système, suivant que la tension interne l'emportait sur la tension externe et réciproquement.

Pendant l'expérience, j'ai réglé l'aspiration de manière à laisser constamment *un excès de pression à l'intérieur de l'appareil*. Pour réaliser ce résultat, je me suis constamment guidé d'après l'odeur d'ozone qui se produit à l'endroit où le col de la cornue de platine s'arrête dans l'ouverture du tube; on observe même un dégagement de fumée saline à cet endroit lorsque la

dissociation du sel potassique s'effectue trop rapidement pour la quantité de gaz aspiré au travers du système d'appareil.

Je me suis cru obligé de recourir aux dispositions décrites ci-dessus et notamment à l'emploi d'un vase de platine pour contenir la solution concentrée d'ammoniaque pure, par le motif qu'il est impossible de laisser séjourner cette solution dans un vase de verre ordinaire sans attaquer la substance et dissoudre sensiblement ses éléments constitutifs.

En effet, si l'on évapore dans un vase de platine une solution concentrée d'ammoniaque qui a séjourné quelques heures *dans un vase à précipiter,* on obtient un résidu blanc, fortement alcalin, formé de silicate de calcium et de sodium, et lorsque l'ammoniaque dissoute contient de très faibles quantités de chlorure d'ammonium, celui-ci est décomposé au point que le résidu blanc n'en renferme plus de traces et que son chlore y existe à l'état de chlorure de calcium et de sodium.

En dissociant par une chaleur constamment ménagée, dans l'appareil que je viens de décrire, le chlorate et le perchlorate de potassium, on observe des faits différents suivant que ces sels sont absolument purs ou contiennent du fer, du manganèse, du cuivre, de la silice ou des silicates.

Ces sels renferment-ils les impuretés indiquées ci-dessus, comme c'est le cas pour le chlorate obtenu par de simples cristallisations successives dans l'eau pure, dès que la température du chlorate fondu est assez élevée pour que la cornue de platine fasse entendre le chant qui accompagne toujours la dissociation du sel et le dégagement d'oxygène, le gaz aspiré, en pénétrant dans l'atmosphère ammoniacale, produit, *du commencement jusqu'à la fin de la décomposition, des* FUMÉES BLANCHES dont une partie seulement se dissout dans l'ammoniaque contenue dans le vase de platine; le reste est entraîné par le courant au travers de l'appareil de Liebig pour ne se dissoudre que partiellement dans l'eau qu'il renferme.

En évaporant au bain-marie dans le vase de platine couvert, l'ammoniaque à la surface de laquelle l'oxygène entraîné a passé, il reste un résidu

blanc, entièrement *volatil* à basse température et présentant *toutes les propriétés du chlorure d'ammonium.*

L'eau du lavage du gaz entraîné, saturée d'acide azotique, se trouble par l'addition de quelques gouttes de solution décime d'azotate d'argent.

Ainsi que je l'ai établi dans mes *Recherches sur les rapports réciproques des poids atomiques,* point de doute sur l'existence du chlore dans l'oxygène qui se produit lors de la dissociation du chlorate de potassium contenant les impuretés du sel obtenu par des cristallisations successives dans l'eau pure. Le dégagement de chlore se manifestant jusqu'à la fin de l'opération, il suit nécessairement de ce fait que la décomposition du perchlorate formé lors de la dissociation du chlorate s'effectue également avec mise en liberté de chlore. J'ai d'ailleurs constaté que du perchlorate de potassium silicifère fournit, lors de sa décomposition par la chaleur, de l'oxygène mêlé de traces de chlore. Les faits se présentent tout autrement en substituant du chlorate et du perchlorate *purs* au chlorate, même simplement silicifère.

Dès que, par l'application de la chaleur, le chlorate *pur* se dissocie, soit lentement, soit plus ou moins rapidement, l'oxygène aspiré au travers de la colonne d'amiante feutré, en venant en contact de l'ammoniaque, produit tout au plus *un très léger brouillard* provenant probablement de l'action de l'ozone contenu dans l'oxygène sur l'ammoniaque, qui, d'après Carius, produit de l'azotite d'ammonium, mais jamais de fumée comme celle qu'on observe lorsque du chlore répandu dans l'oxygène vient en présence de l'ammoniaque gazeuse.

A moins que l'aspiration ne s'effectue avec rapidité, l'oxygène arrive tout à fait transparent dans l'appareil de Liebig et le traverse sans y produire le moindre brouillard.

J'ai évaporé au bain-marie dans le vase de platine, préalablement couvert d'une feuille du même métal, l'ammoniaque à la surface de laquelle avait passé l'oxygène provenant de la dissociation de : 1° 60 grammes;

2° 100 grammes; 3° 150 grammes de chlorate de potassium pur; 4° 57 grammes de perchlorate de potassium pur. J'ai effectué la décomposition du perchlorate pur dans les mêmes conditions que la dissociation du chlorate, à la demande qui m'en a été faite par M. Berthelot. Lors de chacun des quatre essais, l'évaporation s'est accomplie sans laisser le moindre résidu. Les parois du vase de platine, lavées à l'eau pure, ont fourni dans chaque essai un liquide neutre au tournesol et qui est resté absolument limpide après l'addition de cinq gouttes de solution décime d'azotate d'argent et s'est conservé *limpide* et *incolore* par son exposition à la lumière solaire directe, phénomène que l'on n'observe qu'en tant que la liqueur ne contienne pas trace de chlorure d'argent.

L'eau contenue dans l'appareil de Liebig, au travers de laquelle avait passé l'oxygène, neutralisée par l'acide azotique et additionnée ensuite d'azotate d'argent, est restée absolument limpide dans chacun des quatre essais; elle a conservé sa limpidité et est restée incolore après une longue exposition à la lumière solaire directe.

Il est donc démontré que dans un vase de platine *pur* et *poli,* le chlorate et le perchlorate de potassium PURS peuvent être dissociés sans que trace de chlore devienne libre. J'ai reconnu de plus que le chlorure de potassium formé en même temps est *absolument neutre* aux réactifs colorés. Ces deux faits, que j'ai été impuissant à réaliser il y a plus d'un tiers de siècle, prouvent l'invariabilité de rapport en poids du chlore et du potassium dans le chlorate, le perchlorate et le chlorure de potassium, et confirment pleinement les conclusions que j'ai déduites de l'action exercée par l'acide sulfureux sur les chlorate, bromate et iodate d'argent produits dans les conditions normales de leur formation. C'est l'espoir de pouvoir démontrer l'exactitude de la loi des proportions définies sans recourir à l'intervention de l'action chimique et d'un agent pondérable qui m'a déterminé à consacrer beaucoup de temps et des soins fastidieux à m'assurer si, oui ou non, le chlorate et le perchlorate peuvent, *à l'aide de la chaleur seule,* être

transformés en chlorure sans mise en liberté de trace pondérable de chlore.

ÉTUDE SPECTROSCOPIQUE DU POTASSIUM. — CARACTÈRES IMPRIMÉS AUX FLAMMES PAR LES COMPOSÉS DU POTASSIUM.

Spectre lumineux du potassium. — Les chimistes admettent que les composés de potassium colorent en *bleu pourpré* l'enveloppe externe de la flamme bleu foncé pur d'un brûleur de Bunsen bien construit. Je suis obligé de dire qu'à ma grande surprise, j'ai constaté que le *chlorate* et le *perchlorate* de potassium, dont j'avais éliminé tous les composés fixes et le sodium, introduits au bout d'une boucle ou d'une spirale en fil fin de platine dans les parties périphériques de cette flamme, y impriment une coloration d'un bleu *pâle* ou d'*azur,* et le *chlorure* de potassium, une coloration d'un bleu *foncé.* Ces colorations s'observent de même dans la flamme de l'hydrogène pur et dans le dard d'un chalumeau aérhydrique, oxhydrique ou oxycarbohydrique.

Des expériences répétées avec les plus grands soins, en me servant des composés potassiques les plus purs, m'ont fait constater que la coloration bleue est d'autant plus forte que la masse de potassium est plus *grande,* à température égale, et d'autant plus *faible* qu'à masse égale la température est plus élevée. Au delà du point de fusion du platine, la coloration du dard oxhydrique potassifère est d'un bleu excessivement pâle; sa teinte n'atteint pas celle de l'hydrogène rendu incandescent; aussi est-il permis de se demander si la vapeur des composés de potassium, portée à la température la plus élevée, celle de la fusion de l'iridium, est encore colorée.

L'analyse prismatique des *flammes* potassifères colorées en bleu d'azur ou en bleu foncé fournit le spectre des composés de potassium, tel qu'il a été décrit et figuré par M. Lecoq de Boisbaudran, en 1874, et en 1875 par M. Bunsen, dans son mémoire : *Spectral-analytische Untersuchungen,* c'est-

à-dire qu'il est formé d'une raie *rouge,* d'une bande d'un *rouge pâle* et d'une raie *pourprée* d'une faible intensité colorante. On constate en même temps *l'absence de la raie sodique* D.

Quoique j'aie observé l'apparition de la bande rouge pâle signalée par MM. Bunsen et Lecoq de Boisbaudran comme appartenant au potassium, je dois exprimer toutefois un doute relatif à l'origine de cette bande. En effet, en opérant l'analyse prismatique de la flamme de l'hydrogène potassifère, portée à une température à laquelle le gaz ne fournit pas encore de *spectre continu,* en se mettant complètement à l'abri des radiations du support et en se servant d'une fente suffisamment étroite, l'espace spectral se compose d'*une bande absolument obscure,* dans laquelle on aperçoit exclusivement la raie *rouge* $21^{d}5$ du micromètre du spectroscope Steinheil, $17^{d}4$ du micromètre du spectroscope de M. Bunsen, et la raie *pourprée* $140^{d}50$ du micromètre du spectroscope Steinheil, $153^{d}5$ du micromètre du spectroscope de M. Bunsen.

Quelle que soit l'étroitesse de la fente du collimateur, lorsqu'on effectue l'analyse prismatique de la flamme de l'hydrogène porté à l'incandescence et dans laquelle on a volatilisé un composé potassique, l'espace spectral est formé d'un *spectre continu,* sillonné de la raie rouge $21^{d}5$ du spectroscope Steinheil, $17^{d}4$ du spectroscope de M. Bunsen, et de la raie pourprée $141^{d}50$ du spectroscope Steinheil, $153^{d}5$ du spectroscope de M. Bunsen. *Dans les deux cas, j'ai constaté l'absence de la bande rouge et de la raie sodique.*

Pendant les mois de novembre et décembre 1878, le mois de décembre 1880, les mois de novembre et décembre 1882 et 1883, j'ai pu constater la coloration *bleu pâle* de la flamme du chlorate et du perchlorate potassiques purs, et l'absence complète de la bande rouge pâle et de la raie sodique dans le spectre potassique. M. Rommelaere, qui m'a assisté dans ces travaux, a reconnu les mêmes faits.

Pour réaliser la double condition, la coloration bleu pâle de la flamme et l'absence de la raie sodique, il faut :

1° Une grande pureté de l'air;

2° Les composés de potassium à l'instant même de l'achèvement de leur préparation.

La méthode qui m'a le mieux réussi consiste à plonger la boucle en fil fin de platine, couvert complètement d'iridium, préalablement rougie à blanc pour chasser le sodium apporté par l'air, dans une solution saturée et bouillante du composé potassique, préparé à l'abri des poussières de l'air, et à porter immédiatement cette boucle dans la partie extérieure de la flamme ou du dard oxhydrique avec excès d'hydrogène.

Si on laisse les sels adhérents à la boucle de platine, ou à l'état de masse sous une cloche en contact de l'air, au bout de peu d'heures, et quelquefois au bout d'une demi-heure, ils donnent à l'analyse prismatique des signes non équivoques de la présence du sodium qu'ils ont emprunté à l'air, et ils colorent les flammes en *bleu pourpré*. Du chlorate, du perchlorate et du chlorure de potassium, complètement privés de sodium au moment de leur préparation, introduits dans des flacons bouchés à l'émeri, ouverts de temps à autre, et conservés pendant six mois dans une armoire fermée, ont donné à l'analyse spectrale la raie sodique avec autant d'intensité que le chlorate, le perchlorate, l'azotate et le tartrate monopotassique, purifiés par dix cristallisations successives à l'abri des poussières de l'air, et ont coloré en bleu pourpré la flamme de l'hydrogène. *La fixation du sodium de l'air sur les composés de potassium est suffisante pour leur permettre de colorer sensiblement la flamme en jaune si le contact a été assez prolongé.*

Il est donc des sels de potassium comme du platine, de l'argent, du charbon, etc., qui enlèvent du sodium à l'air. Les expériences que je fais connaître plus loin démontrent qu'il en est ainsi de tous les corps sur lesquels ont porté mes investigations.

Lorsqu'on essaye de reproduire les phénomènes que je viens d'exposer dans de l'air contaminé par la présence de poussières minérales et organiques en suspension, comme c'est presque toujours le cas pour les lieux où

l'on se livre au travail, l'introduction des composés de potassium les plus purs imprime aux flammes une coloration variable, qui est souvent d'un jaune verdâtre en commençant, pour devenir fortement violacée au bout de peu d'instants, et se maintient dans cet état jusqu'à la disparition complète du sel potassique. Dans ce cas, on aperçoit *toujours* la raie sodique et *souvent* un spectre calcique *incomplet,* à côté des raies caractéristiques du potassium. Le spectre calcique est plus prononcé lorsqu'on amène dans la flamme potassique de l'hydrogène chargé d'acide chlorhydrique par son passage au travers d'une solution saturée de cet acide.

La coloration imprimée par les composés de potassium à la flamme du gaz de l'éclairage ou de l'hydrogène pur, brûlant dans un excès d'air, est donc ou bleu pâle, ou bleu foncé, ou bleu violacé, suivant les conditions dans lesquelles l'air et les composés potassiques se trouvent.

J'ai dit plus haut que ces composés les plus purs, conservés pendant un certain temps en vase de verre fermé, bouché à l'émeri, mais ouvert de temps à autre, donnent des signes non équivoques de la présence du sodium. Je dois ajouter que, dans ce cas, ils communiquent à la flamme la coloration violette, regardée par tous les chimistes comme caractère distinctif des composés potassiques. J'ai cherché à me rendre compte de cette différence de coloration. Ayant constaté un grand nombre de fois la formation d'un spectre calcique incomplet lors de la production de la flamme violette, j'ai cru un moment que cette coloration était due à la présence de traces de calcium dans le composé potassique employé; en effet, l'élimination complète du calcium est d'une grande difficulté. Mais j'ai reconnu bientôt mon impuissance à trouver le spectre calcique, ou l'une des raies caractéristiques de ce métal, dans le spectre des flammes violettes contenant un composé de potassium donné. J'ai volatilisé un jour *cinq grammes* du chlorure de potassium du perchlorate pur, dans le dard du chalumeau oxhydrique; après quelques secondes, la flamme, colorée d'abord en bleu foncé, puis en bleu d'azur, était d'un violet intense. Pendant

les quelques minutes qu'a duré la volatilisation, j'ai suivi de l'œil le spectre potassique produit, et quoique j'eusse poussé en premier lieu la température jusqu'à fondre par places la feuille de platine concave, et en second lieu à me servir de la *coupelle d'iridium pur contenant un cône creux de ce métal chauffé près de son point de fusion,* il m'a été impossible d'apercevoir un seul instant le spectre calcique, pas même l'une quelconque de ses raies caractéristiques, dans le spectre potassique fortement illuminé.

Une partie du même chlorure de potassium du perchlorate volatilisé plusieurs mois plus tard dans le dard oxhydrique, a coloré, du commencement à la fin de l'opération, la flamme en bleu, et la coloration a été d'autant plus faible que la température a été plus élevée; cette coloration n'a jamais dépassé la teinte azurée qu'offrait au même moment le dard oxhydrique privé de toute trace de vapeur potassique. Grâce à la pureté exceptionnelle de l'air à cet instant, j'ai pu répéter à deux reprises ces essais, et le résultat a été le même.

A moins que les radiations potassiques n'éteignent de faibles radiations calciques, ce qui n'est pas impossible d'après les faits analogues observés, je ne puis donc attribuer qu'au sodium apporté par l'air en mouvement la différence de coloration imprimée à une *même* flamme par le *même* chlorure.

Je livre les faits tels qu'ils résultent de mes observations suffisamment contrôlées par moi-même et par d'autres personnes qui en ont été témoins.

Quoi qu'il en soit du fait et de la cause de la différence de coloration des flammes par les composés potassiques purs, la question dont la solution a été le but de mes études chimiques et spectroscopiques au sujet du potassium n'est pas douteuse. J'ai reconnu avec certitude qu'il est possible de se procurer des composés potassiques qui, répandus convenablement dans les *flammes,* ne donnent aucun indice de la double raie D, caractéristique de la présence du sodium, et cela aux températures les plus élevées de la combustion de l'hydrogène ou du gaz de l'éclairage dans l'oxygène pur. On

n'aperçoit la double raie D, dans le spectre potassique, que lorsque l'air, ou le composé soumis à l'expérimentation, contient du sodium à l'état d'impureté, comme c'est le cas de l'azotate de potassium que je ne suis pas parvenu à obtenir sans trace infinitésimale de sodium, et colorant en bleu pâle, légèrement violacé, la flamme de l'hydrogène.

Mes recherches m'autorisent à affirmer ces faits d'une manière positive, formelle.

Le spectre de flamme du CHLORATE, *du* PERCHLORATE, *du* CHLORURE *du* CHLORATE, *du chlorure du* PERCHLORATE, *du chlorure du* CHLOROPLATINATE de potassium est *identique;* il se compose d'un espace *obscur* ou *illuminé* d'un spectre *continu,* sillonnés l'un et l'autre de *deux* raies, suivant que l'analyse prismatique est effectuée sur une flamme potassifère dans laquelle l'hydrogène n'est pas ou est porté à l'incandescence. Dans ce dernier cas, l'illumination de l'espace spectral est *partielle* ou *totale,* suivant que l'introduction du composé et l'analyse prismatique se font en dehors ou en dedans du cône interne du dard oxhydrique ou oxycarbohydrique.

Le potassium se conduit donc comme une substance distincte du sodium; il est irréductible en sodium par la chaleur. Je n'insiste pas davantage sur cette conclusion; elle est évidente pour les conditions dans lesquelles on peut, *actuellement,* exécuter les recherches.

CHAPITRE IV.

Recherches chimiques sur le carbonate, le sulfate et le chlorure de lithium.

En reprenant mes recherches sur le lithium, j'ai eu principalement en vue de m'assurer si le carbonate de ce métal, préparé par des voies différentes, peut être amené à un état toujours identique à lui-même. Ces recherches m'ont permis de constater que le moyen indiqué pour la première fois par M. L. Troost, et qui consiste à dissoudre le carbonate de

lithium dans de l'eau chargée d'anhydrique carbonique, pour éliminer la majeure partie du sodium, conduit le plus rapidement au but, et que l'emploi du carbonate ammoniacal d'ammonium, pour précipiter ce composé de lithium, est le seul à conseiller. J'ai reconnu, toutefois, que la précipitation des sels de lithium par le carbonate d'ammonium doit s'exécuter dans le platine. Si l'on opère dans le verre, ainsi que je l'ai pratiqué autrefois par *erreur*, on introduit, dans le carbonate précipité, de la silice, de la chaux et du sodium empruntés au verre. En effet, en présence du carbonate ammoniacal d'ammonium, le verre est rapidement attaqué. J'ai trouvé que, pendant le temps nécessaire pour porter de 15 à 100° un demi-litre d'eau très légèrement ammoniacale, un vase à précipiter en verre de Bohême perd $0^{gr}023$ de son poids et que, dans ce cas, il se fixe $0^{gr}011$ de silice sur de l'hydrate ferrique qui s'est formé au sein de cette eau ammoniacale [1].

Ces recherches m'ont permis de constater aussi que l'oxalate d'ammonium ne précipite pas complètement le calcium contenu dans une solution concentrée d'azotate de lithium, enfin que le sulfate d'ammonium est impuissant pour éliminer de cet azotate un sel et l'hydrate de baryum en dissolution.

Enfin, fait plus inattendu, l'alcool anhydre, mêlé de deux fois son volume d'éther, dissout du sel de baryum resté dans l'azotate de lithium fondu, ou en solution, grâce à la présence du sulfate d'ammonium.

Après avoir reconnu ces faits, j'ai dû en tenir compte pour la préparation

[1] Je me suis assuré de ces faits en dissolvant $0^{gr}100$ de fer pur dans l'eau régale et en versant ensuite la solution dans de l'eau ammoniacale portée près de son point d'ébullition dans un vase de verre. L'hydrate ferrique précité a été reçu sur un filtre qui avait été lavé à l'aide d'un mélange d'acide fluorhydrique et chlorhydrique aqueux, ensuite à l'eau. Le filtre séché a été incinéré et l'oxyde ferrique a été introduit dans une nacelle de platine lavée contenue dans une nacelle de charbon, laquelle a été soumise, dans un tube de porcelaine, au rouge sombre, à un courant lent d'acide chlorhydrique. La volatilisation de l'oxyde ferrique a laissé $0^{gr}011$ de silice parfaitement blanche, renfermant des traces de chaux, mais entièrement soluble dans les acides fluorhydrique et chlorhydrique étendus.

du carbonate de lithium, qui a été répétée à deux reprises différentes par M. Rommelaere, en opérant chaque fois sur 500 grammes de carbonate de lithine du commerce.

Je vais exposer d'abord le procédé tel qu'il a été suivi primitivement, et j'indiquerai ensuite les modifications que j'ai jugé nécessaire de lui faire subir.

Le carbonate, suspendu dans cinq fois son poids d'eau, a été dissous dans de l'acide azotique, de manière à obtenir une dissolution d'azotate et de carbonate de lithium. La solution contenue dans un grand flacon bouché à l'émeri a été saturée d'acide sulfhydrique, puis abandonnée vingt-quatre heures à elle-même. Après s'être éclaircie et décolorée, elle a été filtrée et reçue dans un grand ballon, et le liquide limpide a été porté et maintenu quelque temps à l'ébullition pour éliminer les carbonates de lithium et de magnésium. La solution d'azotate éclaircie par le repos, et filtrée, a reçu successivement un excès d'oxalate d'ammonium pur, pour précipiter le calcium, et, après repos jusqu'à limpidité du liquide et filtration, un excès d'eau de baryte pour éliminer le restant de magnésium; enfin, après un nouveau repos et une nouvelle filtration, un *excès* de sulfate d'ammonium pour précipiter le baryum.

Le liquide tenant du sulfate de baryum en suspension, quoique ayant été porté à l'ébullition, ne passant pas limpide au travers d'un double filtre de papier, a été abandonné à l'éclaircissement spontané, qui a été fort long à se réaliser. Étant devenu limpide, il a été décanté, filtré et évaporé jusqu'à siccité dans une capsule de porcelaine, l'azotate a été fondu et coulé dans une capsule de platine. La masse incolore, à réaction alcaline, a été concassée immédiatement, introduite dans un flacon bouché à l'émeri et reprise par la plus petite quantité possible d'alcool anhydre pour dissoudre l'azotate de lithium. Cette solution a été additionnée d'éther anhydre jusqu'au point d'en précipiter une petite partie du sel lithique et abandonnée ensuite à l'éclaircissement spontané. Ce fait s'étant produit, le flacon a été

placé dans un mélange réfrigérant de sel marin et de glace. Le liquide y contenu s'est troublé légèrement et le flacon a été maintenu à basse température jusqu'à ce que le liquide fût devenu complètement limpide; celui-ci a été soigneusement décanté, filtré et évaporé presque à siccité dans un ballon de verre. L'azotate a été repris par la plus petite quantité possible d'eau et la solution a été précipitée par un excès d'ammoniaque concentré, saturé de sesquicarbonate d'ammonium.

Le ballon a été placé dans un bain et chauffé jusqu'à dégagement abondant de gaz ammoniaque. Lorsque le carbonate de lithium, de gélatineux qu'il était, fut devenu grenu, le tout a été versé dans un entonnoir muni d'un tampon de toile purifié. L'élimination de l'eau mère, le lavage à l'eau contenant du carbonate biammonique, puis à l'eau pure, ont été effectués à la trompe.

Le carbonate de lithium fut repris par de l'acide azotique, et la solution d'azotate, qui était absolument *limpide,* fut précipitée une deuxième fois par le carbonate ammoniacal d'ammonium. On procéda à la séparation de l'eau mère et au lavage du carbonate de lithium, comme il est dit ci-dessus. Enfin, on répéta une troisième fois toutes les opérations.

Le carbonate de lithium ainsi produit, introduit à l'aide d'une boucle en fil de platine dans la flamme d'un brûleur de Bunsen, donna un spectre sodique relativement intense, ainsi que la raie d'un rouge brun du lithium, *mais aucune autre raie.*

Comme contrôle, on volatilisa sur une feuille de platine, dans le dard *oxhydrique,* une notable quantité du même carbonate.

Lorsque la *majeure quantité* du lithium fut évaporée et que la température fut amenée au point de fusion du platine, on vit s'ajouter aux trois raies du spectre lithique les raies brunes et vertes du spectre calcique et les raies brunes et vertes barytiques.

L'essai fut répété à plusieurs reprises et toujours avec le même résultat. Point de doute, la solution d'azotate de lithium dans *l'alcool éthéré anhydre,*

produite comme je viens de l'exposer, contenait, outre le sodium, du baryum et du calcium.

On chauffa de manière à volatiliser complètement les oxydes de lithium, de baryum et de calcium, et il resta un résidu *excessivement* faible de silicate de baryum et de calcium, fusible et fixe, couvrant d'un mince vernis blanc la surface de platine qui avait été mouillée par l'oxyde de lithium.

Une nouvelle préparation, effectuée par M. Rommelaere avec tous les soins possibles, mais dans les mêmes conditions, donna identiquement les mêmes résultats.

Le traitement que j'ai institué il y a vingt-cinq années pour me procurer du carbonate de lithium n'en a fourni de pur que grâce aux redissolutions successives que j'en ai faites dans l'eau chargée d'anhydride carbonique dans le but de me débarrasser du sodium. Le baryum et le calcium sont restés dans la partie non dissoute du carbonate de lithium.

La nécessité d'éliminer le baryum et le calcium, ainsi que la silice, et d'empêcher l'attaque des vases de verre par le carbonate ammoniacal d'ammonium, qui a pour conséquence l'introduction du silicium, du calcium et du sodium, m'a engagé à faire subir au carbonate de lithium purifié, comme je viens de le dire, le traitement suivant : ce sel a été dissous dans de l'acide sulfurique distillé dans le platine et dilué d'eau. La dissolution a été évaporée à siccité dans la cornue de platine et le sulfate fondu, pour éliminer l'excès d'acide sulfurique et rendre la silice insoluble. Le sulfate de lithium refroidi était translucide et présentait des points blancs. Repris par de l'eau, il a fourni une solution légèrement trouble qui a été abandonnée dans le platine à l'éclaircissement spontané. Par surcroît de précaution, elle a été filtrée au travers d'un double filtre traité préalablement à l'eau acidulée par les acides fluorhydrique et chlorhydrique, puis lavée à l'eau pure et reçue dans un grand vase de platine, où elle a été additionnée d'alcool à 80 centièmes jusqu'à précipitation d'une quantité notable de sulfate de lithium, du reste peu soluble dans l'al-

cool [1]. Le liquide surnageant a été abandonné, sous une cloche, à l'éclaircissement spontané, ce qui a été lent à se réaliser, puis filtré encore et enfin chauffé dans la cornue de platine pour volatiliser l'alcool. J'ai précipité ensuite dans le platine même le sulfate de lithium par du carbonate ammoniacal d'ammonium préparé dans un vase de platine en se servant du tube en caoutchouc pour amener l'ammoniaque et l'anhydride carbonique dans l'eau. Après avoir chauffé longtemps le précipité gélatineux de carbonate de lithium, afin de le rendre grenu (condition dans laquelle une partie du sulfate décomposé se reforme, mais qui est indispensable pour rendre possible le lavage du précipité), on a décanté l'eau mère, on a soutiré par aspiration ce qu'on a pu, et, en suivant le précepte de Berzélius, on a procédé à la séparation du sulfate et du carbonate ammoniacal d'ammonium, en lavant le précipité par de l'alcool assez aqueux pour ne pas troubler l'eau mère. Berzélius conseille l'alcool à 99 centièmes pour laver le carbonate précipité du chlorure; il a fallu se servir d'alcool à 60 centièmes, qui dissout très sensiblement le carbonate, pour ne pas rendre insoluble le sulfate double de lithium et d'ammonium adhérent au précipité; après que le lavage par l'alcool aqueux eut enlevé tout le carbonate ammoniacal d'ammonium, on a introduit le précipité dans un entonnoir muni d'un tampon de toile purifiée, en communication avec une trompe à eau, et on a continué le lavage à l'alcool aqueux tant que le liquide eût troublé une solution acide d'acétate de baryum, ce qui a été fort long à se réaliser et a entraîné la solution d'une notable quantité de carbonate de lithium. Quand ce résultat a été obtenu, j'ai porté une partie du précipité dans la flamme de l'hydrogène, la raie sodique a apparu très faiblement. Je n'ai aperçu que les raies rouge et orangée du lithium. J'ai chauffé ensuite une partie du même carbonate sur une feuille de platine au dard du chalumeau oxhydrique; il s'est volatilisé *complètement*. Aucune trace du spectre calcique ne

[1] Je me suis assuré que le sulfite de lithium précité était mélangé d'une *très petite* quantité de sulfate de baryum et de calcium.

s'est montrée ; il y a eu doute au sujet d'une très faible lueur de spectre barytique.

La masse de carbonate de lithium, dont le poids dépassait 200 grammes, a été divisée en deux parties, A et B.

La moitié A a été dissoute dans de l'acide sulfurique dilué pur; la solution a été évaporée à siccité dans la cornue de platine, et le sulfate a été fondu. Le sel a été traité ensuite comme je l'ai dit ci-dessus pour le sulfate obtenu en premier lieu, et le carbonate qui en est provenu, après un lavage convenable à l'alcool aqueux, s'est volatilisé *en entier* dans le dard oxhydrique sans qu'il ait été possible de constater par l'analyse prismatique l'apparition la plus fugitive des spectres calcique ou barytique. *C'est une partie de ce carbonate qui a servi à caractériser le spectre lumineux de l'oxyde de lithium.*

La moitié B du carbonate de lithium a été chauffée près de son point de fusion dans un creuset de platine couvert. Ce sel a été suspendu ensuite dans de l'eau contenue dans la cucurbite de la cornue en platine et traversée par un courant d'anhydride carbonique pur. Lorsqu'une petite partie du carbonate fut entrée en dissolution, on a interrompu le courant et on a abandonné le liquide au repos. Après son éclaircissement, on décanta le liquide devenu limpide, on soumit le carbonate à un nouveau lavage à l'alcool aqueux. L'eau de lavage fut réunie à la solution de carbonate décantée et le tout fut porté à l'ébullition dans un vase de platine et évaporé aux trois quarts.

Le carbonate de lithium déposé fut écarté; l'eau mère concentrée dans une petite capsule de platine montra une réaction sodique assez forte, mais elle ne troubla nullement une solution acide d'acétate de baryum. Elle était privée d'une quantité de sulfate de sodium ou de lithium susceptible d'être décelée par un sel de baryum.

Après avoir constaté ces faits, on procéda à la dissolution d'une partie du carbonate de lithium resté dans la cucurbite. A cet effet, on fit traverser

de l'eau contenant le sel en suspension par un courant d'anhydride carbonique, jusqu'à ce qu'elle en fût saturée : on a dissous ainsi successivement les *neuf dixièmes* du carbonate introduit dans la cucurbite. Le liquide devenu limpide par le repos fut porté à l'ébullition, dans un vase de platine couvert, pour chasser l'anhydride carbonique et déterminer le dépôt de carbonate qu'il tenait en dissolution. On a constaté ainsi qu'un litre de liquide saturé dépose de 38 à 39 grammes de carbonate de lithium. On a eu soin d'écarter complètement l'eau mère saturée encore de sel lithique.

Après avoir lavé, à plusieurs reprises, par de l'alcool pur, le carbonate de lithium déposé, on l'a séché et redissous à nouveau dans de l'eau saturée d'anhydride carbonique en opérant toujours dans le platine.

Le sel déposé, en portant la dissolution à l'ébullition, et lavé encore à l'alcool pur, a servi pour contrôler les résultats fournis par le carbonate retiré du sulfate, mais qui n'avait pas été dissous à l'aide de l'anhydride carbonique. Les résultats ont été identiques quant au spectre du lithium ; la seule différence trouvée a été que, pour faire disparaître, sous le dard oxhydrique, la raie sodique D, il faut volatiliser environ la moitié du carbonate précipité directement du sulfate, tandis qu'on ne doit en perdre qu'un tiers en dissolvant, à deux reprises, le même carbonate dans de l'eau chargée d'anhydride carbonique.

A l'aide de l'acide sulfurique distillé dans le platine, j'ai converti en sulfate une partie du carbonate dissous deux fois dans l'anhydride, *et dont j'avais éliminé le sodium à l'aide du dard oxhydrique,* en le transformant en oxyde. C'est ce sulfate que j'ai employé concurremment avec une partie du même sel préparé par M. Bunsen, pour étudier le spectre de ce sel, qui a été trouvé identique à celui de l'oxyde de lithium.

J'ai tenté de préparer, avec l'oxyde du même carbonate de lithium, du chlorure en opérant dans le platine avec de l'acide chlorhydrique gazeux. Quoique j'eusse pris tous les soins nécessaires pour priver le sodium d'oxyde de lithium, le chlorure obtenu a donné, tant dans la flamme du

brûleur de Bunsen qu'au dard du chalumeau oxhydrique, la raie sodique, *jusqu'à ce qu'il fût entièrement volatilisé.* Je doute qu'il soit possible de se procurer ce corps, comme toute substance aussi hygrométrique que lui, sans fournir à l'analyse prismatique la raie sodique. J'établirai ce fait à toute évidence en exposant les résultats de mes recherches sur les composés de calcium.

C'est l'impossibilité de préparer du chlorure de lithium ne donnant pas la raie sodique qui m'a déterminé à ne pas me servir de ce composé pour contrôler le spectre du lithium.

ÉTUDE SPECTROSCOPIQUE DU LITHIUM. — CARACTÈRES IMPRIMÉS AUX FLAMMES, A L'ÉTINCELLE, A LA DÉCHARGE ET A L'ARC ÉLECTRIQUES PAR LES COMPOSÉS DE LITHIUM.

Spectres lumineux du lithium. — On sait la difficulté qui existe à séparer d'un composé de lithium un sel sodique qui y est mêlé. En effet, les composés lithiques les mieux purifiés, introduits dans la flamme de l'hydrogène ou d'un brûleur de Bunsen, produisent le spectre sodique d'une manière plus prononcée que celui observé dans l'air ambiant ordinaire.

Cette difficulté est telle que MM. Bunsen, Diehl et Troost, dans leurs travaux sur le lithium, se sont arrêtés à cette dernière limite. Lors de mes recherches sur le poids atomique du lithium, je ne suis pas parvenu à aller au delà. Ayant constaté depuis que, dans des conditions données de l'atmosphère, la flamme d'un brûleur de Bunsen, ou la flamme de l'hydrogène pur, ne fournit aucune trace de spectre sodique, j'ai repris mes travaux

(1) Toutes les recherches chimiques sur le carbonate, le sulfate et le chlorure de lithium exposées ci-dessus ont été exécutées au laboratoire de chimie du Musée de l'industrie à Bruxelles. Lors du transfert de ce laboratoire au Palais du Midi, la collection des composés de lithium, dont le poids dépassait 2 $^1/_2$ kilogrammes, y a été transportée. Dans l'incendie du laboratoire de ce Palais, toute la collection a été perdue.

et j'ai recherché s'il y a moyen de se procurer un composé de lithium qui, introduit dans une flamme non sodique, ne donne pas davantage le spectre du sodium à quelque température que ce soit.

J'ai reconnu qu'après avoir amené, par le procédé indiqué dans la notice précédente, le *carbonate* de lithium privé de toute matière fixe et notamment de *silice,* à ne plus fournir de spectre sodique d'une manière plus prononcée que celui observé dans l'air du *laboratoire,* il suffisait alors de le chauffer au sein d'un *air pur,* au dard oxhydrique avec grand excès d'hydrogène, de manière à le fondre et à le ramener à l'état d'oxyde de lithium. En portant ensuite, à l'aide du dard oxhydrique, moins riche en hydrogène, le composé lithique à une température suffisamment élevée pour volatiliser en quelques minutes le tiers ou la moitié de la quantité employée, suivant l'état relatif de pureté du carbonate, le spectre du dard ne contient plus trace de la raie sodique. *La méthode repose donc sur l'application simultanée de la chaleur et d'un courant gazeux.*

La séparation complète du sodium étant une opération fort délicate à exécuter, puisqu'elle doit être faite sur le platine et à une température très voisine du point de fusion de ce métal, je dois entrer dans quelques détails sur le moyen que j'ai employé pour effectuer cette séparation et pour constater les phénomènes produits.

J'ai placé au-dessus d'un fort triangle de platine, sur le côté et à la hauteur exacte de la fente du collimateur des spectroscopes, une plaque *concave* en platine pur. Après avoir chauffé à blanc cette plaque, j'y ai déposé une quantité de carbonate de lithium suffisante pour remplir la cavité d'oxyde de lithium fondu.

A l'aide d'un chalumeau en platine fixé à hauteur et dans une inclinaison convenable, j'ai lancé sur le carbonate un dard oxhydrique avec excès d'hydrogène. Le mélange gazeux et la pression étaient au préalable réglés de manière à obtenir une flamme de 20 centimètres de longueur et dont la température du tiers supérieur fût au-dessous de celle à laquelle l'hydro-

gène devient incandescent, et partant *inférieure au point de fusion du platine.*

Sous l'influence de la chaleur, le carbonate fond sans s'altérer. Si on élève alors la température, il entre en ébullition; celle-ci dure tant qu'il y a dégagement d'anhydride carbonique. L'oxyde, ou l'hydroxyde de lithium, produit ainsi, se présente sous la forme d'un liquide incolore, limpide, d'une mobilité extrême, qui mouille le platine et se volatilise complètement si le carbonate est absolument privé de silicate, en laissant intact le platine parfaitement pur.

Pendant que s'effectue le dégagement d'anhydride carbonique, l'analyse prismatique de la flamme colorée en *pourpre,* ou en carmin, permet de reconnaître l'apparition d'un *faible* spectre sodique, mais qui s'affaiblit rapidement pour disparaître entièrement lorsque le *tiers* ou tout au plus la moitié de l'oxyde de lithium s'est volatilisé, et pour ne laisser ensuite que le spectre parfaitement connu du lithium, avec les caractères en rapport avec la température et l'intensité lumineuse, ainsi que je le dirai plus loin.

Lorsqu'on a éliminé du lithium le sodium sur le platine tout à fait pur, le résidu d'oxyde ou d'hydroxyde se présente, après le refroidissement, à l'état d'un verre incolore, transparent, très friable, soluble dans l'eau en produisant une solution d'une limpidité parfaite. La surface du platine sur laquelle la purification a été faite est dans l'état où elle se trouvait avant l'opération. Si on s'est servi de platine ordinaire, contenant du silicium et des métaux étrangers et notamment du fer, du cuivre, de l'iridium, du rhodium, le composé lithique est coloré et laisse un résidu par sa volatilisation opérée à la température voisine de la fusion du platine. Dans ce cas aussi, la surface du platine est altérée, et le métal, traité au préalable à l'acide chlorhydrique dilué et lavé à l'eau, refondu au chalumeau oxhydrique, donne des signes persistants et intenses de la présence du lithium.

Il résulte de mes observations, répétées à des époques différentes, que le produit de la décomposition du carbonate de lithium par le gaz oxhy-

drique n'attaque le platine que si l'on opère avec un métal impur, ce qui est constamment le cas avec les vases, feuilles et fils de platine du commerce.

Sous le dard du chalumeau oxycarbohydrique, les phénomènes se passent absolument de la même manière qu'avec le gaz oxhydrique.

Je reviens maintenant au spectre du lithium dans les différentes conditions où je me suis placé. Je répéterai que mon but a été d'abord de rechercher s'il est possible de produire le spectre lumineux du lithium sans apercevoir en même temps la double raie sodique.

J'ai tenu à profiter du travail considérable que je m'étais imposé pour obtenir du carbonate de lithium d'une pureté exceptionnelle, en vue d'étudier à nouveau le spectre de ce métal. J'avais, du reste, besoin de la connaissance exacte de ce spectre pour m'assurer si, sous l'influence d'une forte augmentation de température, il change, et dans quel cas ce changement s'opère.

Si, immédiatement après la solidification de l'oxyde de lithium privé complètement de sodium, on le porte, à l'aide d'une boucle en fil fin de platine, dans la flamme *obscure* de l'hydrogène pur, on constate que cette flamme se colore en pourpre très foncé et on aperçoit à l'analyse prismatique une forte raie *brune* 33^d à 34^d du spectroscope Steinheil, 31^d5 à 32^d5 du spectroscope de M. Bunsen, et une raie orangée d'une très faible intensité colorante 45^d50 du spectroscope Steinheil et $45^d.0$ du spectroscope de M. Bunsen. On peut volatiliser complètement cet oxyde de lithium dans une flamme longue ou courte d'hydrogène, introduire l'oxyde sur le devant ou sur le côté sans constater l'apparition d'une raie. Tel est aussi le spectre de flamme indiqué par M. Bunsen pour le chlorure lithique.

En chauffant cet oxyde sur la plaque concave de platine même, sur laquelle il a été privé de sodium, dans la pointe du dard oxhydrique ou oxycarbohydrique, de manière à le fondre *partiellement*, la flamme se colore également en pourpre très foncé; son analyse prismatique permet d'aper-

cevoir exclusivement *une seule raie* d'un brun rouge. En avançant le dard pour élever la température, cette raie acquiert de l'éclat et, en même temps, apparaît la raie d'un jaune orangé désignée ci-dessus. On peut augmenter très notablement la température sans voir se produire d'autres raies; seulement, la raie d'un rouge brunâtre devient de plus en plus rouge, et la raie d'un jaune orangé vire de plus en plus vers le jaune pur.

Élevant la température par l'introduction de l'oxygène, de manière à porter l'hydrogène en excès à l'incandescence, on constate que la raie primitivement d'un brun rougeâtre est décidément rouge, et la raie d'un jaune orangé est d'un jaune assez pur; en même temps apparaît une raie d'un bleu pâle, signalée en premier lieu par MM. Frankland et Lockyer. En opérant comme je viens de le dire, je ne suis pas parvenu à retrouver la raie indiquée par M. Lecoq de Boisbaudran, 135.75 du micromètre de son spectroscope. Si la fente du collimateur est suffisamment étroite, l'espace spectral, sillonné des trois raies indiquées ci-dessus, est complètement *obscur*.

En portant la température *au point de fusion de l'iridium,* par l'introduction dans le cône interne d'un fort dard oxhydrique, d'un petit cône en iridium aggloméré pénétré et entouré d'oxyde de lithium et attaché à une tige de charbon de cornue d'un millimètre environ de diamètre, on constate que la couleur du cône interne du dard devient instantanément d'un *bleu foncé,* que l'enveloppe du cône se colore en rouge brun et que la pointe du dard est rouge-carmin. L'analyse prismatique de l'illumination bleu foncé, rouge-brun, laisse apercevoir un espace spectral fortement illuminé d'un spectre continu, sillonné de trois raies parmi lesquelles la double raie sodique et la seconde raie violette, découverte récemment par MM. Liveing et Dewar dans le spectre lithique de l'arc électrique, font absolument défaut.

Par l'abaissement de la température, les phénomènes spectraux se présentent dans un ordre inverse. La raie bleue, apparue la dernière, disparaît

la première, puis la raie jaune orangé et enfin la raie d'un rouge-brun. Mais les soins que j'ai pris pour l'exécution de mes observations me permettent d'affirmer que pendant les apparitions et les disparitions des raies caractéristiques du lithium à l'état d'oxyde, il ne m'a pas été possible d'apercevoir la raie sodique en opérant sur un composé sodique *pur*. M. Rommelaere, qui m'a prêté son concours dévoué et éclairé pour la préparation du carbonate de lithium et l'exécution de ces recherches, a constaté les mêmes résultats que moi en se servant de l'excellent spectroscope à vision directe de M. Hilger, tandis que j'employais successivement le spectroscope de feu Steinheil et le spectroscope de M. Duboscq, muni successivement de deux et de trois prismes.

Le *sulfate de lithium* fournit, dans la flamme de l'hydrogène et au dard oxhydrique, le même spectre que l'oxyde de lithium dans les mêmes conditions; je me suis assuré de cette identité en opérant sur des sulfates préparés par M. Bunsen et par moi.

Lors de la revision que j'ai faite de mes études spectroscopiques, en collaboration avec M. Depaire, nous avons recherché ensemble, en substituant à un grand spectroscope muni d'un prisme et d'oculaires de *flint,* le spectroscope de M. Hilger à deux demi-prismes et oculaires en *quartz,* et en nous servant successivement du sulfate de lithium préparé par M. Bunsen et du chlorure de lithium préparé par M. Depaire, s'il est possible d'apercevoir la seconde raie bleue découverte par MM. Liveing et Dewar dans le spectre lithique du dard oxycarbonique et dans le cône interne de ce dard.

A cet effet, nous avons introduit successivement, à l'aide d'une tige mince de charbon de cornue purifié et préalablement chauffé au blanc, dans le dard oxycarbohydrique rendu incandescent par l'introduction de l'oxygène, et dans le cône interne de ce dard, les composés lithiques. Malgré tous les efforts faits, *il nous a été impossible de constater l'apparition de la seconde raie bleue lithique, très aisément visible, avec le* MÊME SPECTROSCOPE, *dans l'étincelle, la décharge et l'arc électriques lithiques,* ainsi qu'il sera dit plus loin.

Ainsi, il existe *trois* spectres de *flamme* de l'oxyde et du sultate lithiques. Le premier correspond au point de fusion de l'oxyde de lithium; on le réalise le mieux avec le brûleur de Bunsen; le deuxième correspond à la température de la combustion de l'hydrogène dans l'air, et le troisième à la température à laquelle l'hydrogène est porté à l'incandescence.

Spectre électrique du lithium. — J'ai voulu contrôler mes observations en remplaçant, par l'étincelle d'une petite bobine d'induction *sans condensateur*, la chaleur produite par la combustion du gaz oxhydrique, ainsi que M. Lecoq de Boisbaudran et M. Bunsen l'ont déjà fait en se servant de chlorure au lieu d'oxyde. A cette fin, après avoir éliminé soigneusement, par le dard oxhydrique, le sodium de l'oxyde de lithium, et *pendant qu'il était encore chauffé près du point de fusion du platine,* j'ai plongé dans le liquide deux sphéroïdes de platine pur de 3 millimètres de diamètre, soudés à de gros fils de platine, qui venaient d'être rougis à blanc et rapidement refroidis, de manière à couvrir les sphéroïdes d'une couche assez épaisse d'oxyde lithique.

Ayant fixé les deux sphéroïdes à une distance convenable l'un de l'autre (2 à 3 millimètres) et devant la fente des spectroscopes de Steinheil et Duboscq, j'ai fait éclater entre les deux sphéroïdes, à l'aide d'une petite bobine *sans condensateur,* une étincelle d'induction, la plus forte possible sans provoquer l'apparition des raies atmosphériques; quoique l'étincelle fût *à peine* colorée en pourpre, j'ai reconnu identiquement et exclusivement les raies du spectre de flamme de l'hydrogène porté à l'incandescence, ni plus ni moins, c'est-à-dire l'*absence complète de la raie sodique* et l'apparition des trois raies rouge, orange et bleu pâle. Quoique le nombre des raies du spectre électrique de l'oxyde de lithium soit le même que celui du spectre complet de flamme de ce même corps, il y a cependant une différence fondamentale entre les deux spectres. Dans le spectre de flamme, la raie brune ou rouge est très forte et d'une grande intensité colorante, et la raie orange ou jaune est très faible; tandis que dans le spectre électrique, c'est

l'inverse : la raie brune est d'une faiblesse extrême et la raie orangée est forte et intensément colorée. Je n'ai pas observé de différence entre la force et l'intensité de coloration de la raie bleue du spectre de flamme et du spectre électrique. Il est donc certain, ainsi que cela résulte du reste des observations de Bunsen, qu'il y a une différence essentielle entre le *facies* des deux spectres du lithium. Quant à la *position* des raies de flamme et des raies électriques, je l'ai trouvée identique en me servant du *spectre solaire comme repère pour les deux spectres lithiques.*

Voulant m'assurer si le spectre du lithium n'éprouverait pas des changements en substituant à l'étincelle d'une petite bobine sans condensateur de fortes décharges, j'ai remplacé la petite bobine par la grande bobine de Ruhmkorff accouplée à un condensateur formé de *cinq* très grandes bouteilles de Leyde, ayant eu soin, au préalable, de juxtaposer le spectre solaire comme repère.

Soit que j'aie maintenu ou intercepté le passage des radiations solaires, j'ai reconnu la reproduction du spectre lithique, identique pour le *nombre* et la *position* des raies, avec le spectre du dard oxhydrique, venant s'ajouter au spectre des raies atmosphériques; mais j'ai constaté en même temps l'apparition *non équivoque,* quoique très affaiblie, des raies sodiques, en corrélation de D et D_1 du spectre solaire. Ayant cherché à me rendre compte de l'apparition des raies sodiques, j'ai vu qu'en substituant aux sphéroïdes en platine couverts d'oxyde de lithium, des sphéroïdes en platine pur, l'analyse prismatique de la décharge permettait d'apercevoir les raies sodiques dans le *même* air, avec la même netteté qu'avec l'interposition de l'oxyde lithique, *j'ai fait alterner à plusieurs reprises les substitutions, et toujours avec le même résultat.* Pendant ce temps, l'analyse prismatique de la flamme d'une lampe de Bunsen, brûlant dans cet air, ne fournissait pas de trace de raie sodique. Malheureusement, la contamination de l'air par la présence et le mouvement de *trois* personnes indispensables aux observations, a mis bientôt fin aux essais.

Ces investigations datent du mois de décembre 1878. Je les ai répétées à des époques différentes, lorsque la condition de pureté relative de l'air s'est présentée, en me servant successivement d'un spectroscope à un prisme et du spectroscope à cinq prismes de M. Duboscq, et je dois déclarer n'avoir jamais trouvé à Bruxelles de l'air intérieur, ou même extérieur, suffisamment privé de sodium pour ne pas donner, par l'analyse prismatique d'une *forte décharge*, des signes non équivoques, quoique très affaiblis, de la présence du sodium, alors qu'il m'était absolument impossible d'observer la raie sodique dans le même air avec la flamme d'un brûleur de Bunsen ou dans une étincelle d'une petite bobine ne donnant point les raies atmosphériques.

Ainsi s'expliquent les faits cités plus haut au sujet du platine, de l'argent, etc., qui, dépouillés complètement de sodium, conservés ensuite à l'air, lui empruntent ce métal et fournissent, au bout d'un certain temps, par l'analyse prismatique, des preuves certaines de la présence du sodium. J'appelle preuve certaine l'apparition de la double raie D. Ainsi se confirment aussi les faits consignés dans l'*Essai sur la nature et la quantité de matières minérales solubles et insolubles existant dans l'air du haut de la ville de Bruxelles,* etc.

La possibilité de constater la présence ou l'absence du sodium dans l'air est donc subordonnée à la quantité du métal qui y existe et aux moyens employés pour l'y découvrir.

Je ne vois pas d'autre explication à donner de ces observations. Du reste, l'oxyde lithique privé de tout sodium par le moyen que j'ai exposé, abandonné à l'air, *à l'abri des poussières en suspension,* fournit au bout d'un temps variable, suivant la pureté relative de l'air, des indices non équivoques de la raie sodique; ainsi se conduisent les sphéroïdes de platine couverts d'oxyde lithique. Après quelques jours de conservation sous une cloche, ils donnent avec l'étincelle d'une petite bobine la raie sodique, comme si l'oxyde employé n'avait pas été privé de sodium.

Lors du contrôle auquel j'ai soumis mes investigations, en collaboration avec M. Depaire, j'ai eu l'occasion de constater les mêmes faits en me servant de sulfate de lithium pur préparé par M. Bunsen. Nous avons reconnu ainsi que ce sulfate, enveloppant des sphéroïdes de platine, ne *donne pas* ou *donne peu* les raies sodiques suivant qu'il est répandu DANS LE MÊME AIR, à l'aide d'une étincelle non condensée ou condensée, et que les sphéroïdes enveloppés, abandonnés à l'air à l'abri des poussières, fournissent du jour au lendemain, avec l'étincelle *non condensée,* les raies sodiques par suite du sodium qu'ils ont emprunté à l'air.

J'ai dit plus haut que le spectre lithique de la décharge électrique est identique à celui d'une faible étincelle. Depuis la rédaction de cette notice, MM. Liveing et Dewar ont constaté, dans le spectre de l'arc électrique lithifère, l'apparition d'une seconde raie bleue ; il y a donc lieu de reprendre le spectre du lithium dans la décharge, afin de s'assurer s'il existe, oui ou non, une différence entre le spectre lithique de l'étincelle ou de la décharge et le spectre lithique de l'arc électrique.

Il résulte des faits qui précèdent que, dans les conditions où l'expérimentation exacte est possible sans emprunter le sodium au milieu ambiant lui-même, il n'y a aucun rapport entre les caractères imprimés aux flammes par le lithium à l'état d'oxyde ou de sulfate, et les composés de sodium. Le lithium et le sodium sont irréductibles l'un à l'autre ; ils se conduisent comme des corps distincts.

Quant au spectre du lithium, il est indubitable que le spectre de flamme est fonction de la température du milieu dans lequel le composé métallique est réduit à l'état de vapeur. En employant un analyseur dont le ou les prismes et les lentilles sont en *flint,* le spectre de l'étincelle faible ou forte est identique au spectre complet de flamme (1879). La découverte faite récemment par MM. Liveing et Dewar d'une seconde raie bleue dans l'arc électrique lithifère, rend indispensables des recherches nouvelles sur le spectre lithique de la décharge électrique.

Ayant recherché avec M. Depaire s'il est possible d'apercevoir, dans le spectre de la décharge électrique lithifère, la présence de la seconde raie bleue découverte par MM. Liveing et Dewar, en nous servant, à cet effet, successivement d'un spectroscope à un prisme de M. Duboscq, identique à celui utilisé par M. Lecoq de Boisbaudran, pour ses recherches, puis d'un spectroscope à vision directe de MM. Liveing et Dewar et construit par M. Hilger, nos investigations sont restées infructueuses, soit que nous ayons opéré dans l'air en tenant compte des raies atmosphériques, soit que nous ayons effectué la décharge en remplaçant l'air par de l'hydrogène.

Dans l'un et l'autre cas, nous n'avons constaté, *avec certitude,* qu'une seule raie bleue : celle découverte par MM. Frankland et Lockyer. Les résultats ont été tout autres en substituant au spectroscope de Duboscq et au spectroscope à vision directe, munis l'un et l'autre de prismes très réfringents et très absorbants en flint, un spectroscope de M. Hilger avec deux demi-prismes et oculaires en *quartz*. En nous servant de cet excellent instrument, nous avons aperçu la seconde raie bleue non seulement dans la décharge électrique, mais même dans l'étincelle lithifère, *non* condensée. Cette seconde raie s'est présentée, dans ce cas, avec une teinte bleue très pâle.

La visibilité ou la non-visibilité de cette seconde raie bleue dans le spectre de l'étincelle, ou de la décharge, dépend donc exclusivement de l'*analyseur* employé. Nous avons dit plus haut qu'en nous servant du spectroscope de M. Hilger avec prismes et lentilles de quartz, on n'aperçoit pas la seconde raie bleue lithique dans le spectre de flamme (cône interne du gaz oxycarbohydrique lithifère). Ces faits étant constatés, il était à peine nécessaire de soumettre à l'analyse prismatique l'arc électrique lithifère. Néanmoins, nous nous sommes livrés à cette recherche dans le but de nous renseigner à la fois sur l'influence de l'intensité lumineuse et de l'analyseur, et sur la permanence du spectre du lithium.

A cet effet, nous avons produit :

1° Un arc électrique à l'aide de *trente-trois* boîtes d'accumulateurs Julien, donnant, aux bornes de la lampe, 10 ampères et 70 volts;

2° Un arc électrique à l'aide d'un dynamo Gramme et d'un dynamo Siemens *accouplés,* donnant, aux bornes de la lampe, 28 ampères et 70 volts.

Dans les deux cas, l'arc électrique jaillissait entre deux électrodes de charbon de cornue purifié, se consumant sans laisser trace de cendre; elles étaient fixées sur une lampe Foucault. L'électrode négative, de 6 à 7 millimètres de diamètre, était terminée en pointe; l'électrode positive, de 12 millimètres de diamètre, était terminée par une surface plane, dans laquelle était creusée une cavité destinée à recevoir le composé de lithium à volatiliser dans l'arc.

Comme analyseur, l'un de nous s'est servi du spectroscope de M. Hilger à deux demi-prismes et lentilles en *quartz,* et l'autre a employé le spectroscope à vision directe de MM. Liveing et Dewar avec prismes de flint.

Après avoir fait jaillir l'arc par la mise en contact des électrodes et la fusion du sulfate et du chlorure de lithium logé dans la cavité de l'électrode positive, nous avons aperçu avec le courant des accumulateurs d'abord, ensuite avec le courant des dynamos *accouplés,* le spectre lithique formé de ses *quatre* raies (une raie rouge foncé, une raie jaune orangé, une première raie d'un bleu pâle, et une seconde raie d'un bleu plus pâle que la première), se détachant soit sur un spectre *continu* intensément illuminé, soit sur un spectre *continu* sillonné du spectre du carbone, formé de raies fines, brillantes. Ces raies fines étaient telles que M. Fievez les a décrites dans ses *Recherches sur le spectre de carbone dans l'arc électrique,* et telles que le lieutenant général Liagre et l'un de nous les ont vues pendant l'exécution du travail de M. Fievez à l'Observatoire royal de Bruxelles.

Pour pouvoir continuer les observations pendant le temps nécessaire à la sélection des raies lithiques et carboniques, une personne était chargée

d'introduire dans l'arc, à l'aide d'une aiguille de charbon de cornue purifié, terminée en spatule, le composé lithique au fur et à mesure que celui-ci se volatilisait. Lors de l'introduction du composé lithique dans l'intérieur de l'arc électrique, celui-ci n'éprouvait aucun changement de coloration, tandis que son enveloppe était fortement colorée en rouge foncé, surtout vers l'électrode négative. A la température de l'arc électrique, la vapeur lithique est donc bleue, comme le fuseau lui-même.

En agissant ainsi, nous avons pu constater avec certitude que l'espace spectral était formé d'un spectre lithique sur un spectre continu, ou d'un spectre lithique sur un spectre continu sillonné par les raies fines résultant de la résolution des bandes carbonées, suivant que les électrodes se *touchaient* ou étaient *écartées,* c'est-à-dire suivant que l'analyse prismatique s'effectuait sur les électrodes en contact mais entourées de vapeurs lithiques, ou suivant que l'analyse s'opérait sur l'arc contenant à la fois des vapeurs carbonées et lithiques. Mais dans les deux positions des électrodes, nous avons vu *en permanence* les quatre raies lithiques, ni plus ni moins, en ce qui concerne le lithium.

On doit donc conclure à l'immutabilité du spectre lithique dans l'arc si puissant dont nous avons disposé.

En nous servant du sulfate de lithium absolument privé de sodium, nous n'avons pas aperçu les doubles raies sodiques dans l'espace spectral; tandis qu'en employant du chlorure de lithium sodifère, nous avons constaté dans l'espace spectral les doubles raies sodiques.

CHAPITRE V.

Recherches chimiques sur le carbonate, l'oxalate, le sulfate et le chlorure de calcium.

A une époque déjà éloignée de nous, j'ai essayé de déterminer le poids atomique du calcium. Je me suis abstenu de publier ces recherches à cause

de l'absence de concordance des résultats obtenus. A cette occasion, j'ai tenté de préparer du carbonate de calcium, tant à l'aide du chlorure que de l'azotate pur, pour comparer son contenu en oxyde calcique avec celui du spath d'Islande. J'ai reconnu alors que le carbonate précipité et le même carbonate dissous dans l'eau chargée d'anhydride carbonique, retiennent l'un et l'autre de l'eau, fait généralement admis aujourd'hui; de plus, j'ai trouvé que, tout en tenant compte de l'eau, le carbonate dissous à plusieurs reprises dans l'eau chargée d'anhydride carbonique, laisse à la calcination, dans une nacelle de platine, placée dans un tube en porcelaine, traversé par un courant d'air pur, moins d'oxyde de calcium que le carbonate précipité par le carbonate ammoniacal d'ammonium, et que le spath d'Islande le plus pur. Le poids atomique du calcium déduit du carbonate artificiel, redissous dans l'eau chargée d'anhydride carbonique, est néanmoins légèrement supérieur au chiffre que présuppose l'hypothèse de Prout. Les recherches que j'ai entreprises dans ces dernières années m'ont permis de me rendre compte de la différence de composition des carbonates calciques préparés par moi. J'ai opéré dans des vases de verre la décomposition du chlorure et de l'azotate du calcium par le carbonate ammoniacal d'ammonium. J'ai donc emprunté du silicium et du sodium au verre, qui s'est fixé sur le carbonate calcique produit. Ayant conservé une partie des sels préparés à cette époque, j'ai été à même de constater la présence de la silice, non seulement dans le carbonate précipité directement, mais même dans le carbonate redissous dans l'eau chargée d'anhydride carbonique.

Tous ces travaux étaient à reprendre. Les détails dans lesquels je vais entrer permettront, à ceux qui voudront se livrer à la détermination du poids atomique du calcium, de se procurer de l'oxyde de ce métal que je crois pur.

Pour m'assurer de l'identité de l'oxyde calcique, j'ai eu successivement recours aux composés naturels ou artificiels de calcium suivants : le spath calcaire et l'arragonite, incolores et transparents, le marbre blanc; l'oxalate,

le sulfate et le carbonate artificiels provenant de l'azotate préparé à l'aide du spath d'Islande. J'ai fait subir au spath calcaire, l'arragonite et au marbre blanc le même traitement pour en éliminer les matières étrangères. J'ai constaté dans tous de la silice, du sodium, du fer et du manganèse; dans le spath d'Islande, des traces de lithium, mais point de strontium ni de baryum; dans l'arragonite, des traces de lithium, du magnésium, une quantité très notable de strontium, mais *aucune trace de baryum;* dans le marbre blanc, également du lithium, du magnésium et du strontium, *sans* baryum.

De toutes ces matières étrangères, l'élimination du sodium et du strontium présente seule des difficultés.

Traitement du spath d'Islande. — Devant commencer par la séparation de la silice dans un vase de platine qui est attaqué sensiblement par l'azotate de calcium *fondu,* j'ai été forcé d'opérer la dissolution du carbonate calcique à l'aide de l'acide chlorhydrique dilué, en ayant la précaution d'en laisser indissoute une certaine quantité. La solution de chlorure a été portée à l'ébullition pour chasser l'anhydride carbonique dissous, et séparée ensuite de l'excès de carbonate employé. Dans le liquide bouillant, on a versé, jusqu'à réaction alcaline prononcée, du lait de chaux produit à l'aide de l'oxyde de calcium provenant de la calcination, dans un vase de platine, du spath d'Islande. Après refroidissement, la solution de chlorure a été filtrée, additionnée ensuite de sel ammoniac pur, évaporée jusqu'à siccité dans une cornue de platine, et le résidu chauffé au point d'émettre d'abondantes vapeurs de chlorure d'ammonium, *seul moyen à moi connu d'éliminer la silice* dont la quantité s'élève de 1/7000 à 1/8000 du poids du spath d'Islande.

Le chlorure de calcium, contenant encore du chlorure d'ammonium, a été repris par de l'eau, et la solution, abandonnée au repos, a été filtrée pour séparer la silice devenue libre. Le papier du filtre employé avait été lavé à l'eau acidulée par les acides fluorhydrique et chlorhydrique, et ensuite à l'eau pure.

On a répété à deux reprises l'évaporation à siccité de la solution de chlorure de calcium, et l'élévation de la température au point de volatiliser chaque fois une partie du chlorure d'ammonium ajouté à la première reprise par l'eau; la limpidité absolue de la solution pouvait être douteuse, néanmoins on a procédé à sa filtration. La deuxième reprise a fourni un liquide d'une limpidité incontestable. Après l'avoir encore filtré, on l'a dilué d'eau pure, autant que le permettait la capacité des vases en platine, et on l'a versé petit à petit dans un excès de solution de carbonate ammoniacal d'ammonium, préparée et contenue également dans un grand vase de platine couvert d'une cloche. Après douze heures de repos, on a décanté l'eau mère surnageante, on a réuni le carbonate de calcium dans la cucurbite d'une grande cornue de platine, à laquelle était adapté son chapiteau, et l'on a procédé par décantation à froid au lavage du précipité, en employant chaque fois un volume d'eau pure double du volume apparent du carbonate. Il a fallu quinze lavages à froid pour amener le liquide décanté à ne pas bleuir le papier rouge de tournesol. Arrivée à cet état, l'eau de lavage troublait encore très sensiblement l'azotate d'argent acidulé par de l'acide azotique.

On a achevé le lavage en tenant le précipité en suspension dans de l'eau en ébullition, renouvelée jusqu'à ce que le liquide, reposé et décanté, ne troublât plus la limpidité d'une solution acide d'azotate d'argent. Vingt lavages à l'eau bouillante ont été nécessaires pour réaliser ce résultat. Le carbonate a été séché ensuite dans la cornue même.

Pendant toutes les opérations effectuées dans la cucurbite, on a soin d'y adapter toujours le chapiteau muni d'un récipient, afin d'empêcher les poussières de l'air de tomber ou de pénétrer dans la cucurbite.

J'ai soumis aux investigations suivantes le carbonate retiré respectivement du spath d'Islande, de l'arragonite et du marbre blanc.

Le carbonate du spath calcaire, porté directement de la cornue sur une plaque de platine qui venait d'être rougie, a très faiblement jauni le dard

oxhydrique. Après quinze minutes de chauffe avec le renouvellement des surfaces de la couche épaisse d'oxyde, l'analyse prismatique ne permet plus d'apercevoir le spectre sodique plus fortement qu'on ne le voit dans le dard brûlant dans l'air ambiant.

Le spectre du calcium est celui indiqué dans le travail ; cet oxyde, chauffé au point de fusion de l'iridium, ne donne, après que sa masse est réduite par volatilisation au centième de la quantité mise en expérience, pas de trace des spectres du lithium, du strontium ou du baryum.

Au point de vue du sodium, les carbonates retirés de l'arragonite et du marbre blanc se conduisent absolument comme celui retiré du spath calcaire. Par une chaleur suffisante et assez longtemps prolongée, l'oxyde qu'ils laissent se dépouille facilement de sodium. Mais il suffit de chauffer l'oxyde de l'arragonite au point de fusion du platine et l'oxyde du marbre blanc au point de fusion de l'iridium, pour apercevoir, avec le spectre calcique, les raies caractéristiques du strontium. Ces essais m'ont permis de constater, avec certitude, la double influence des masses et de la température sur l'apparition et la non-apparition du spectre des métaux en présence.

Je n'ai pas aperçu le spectre du lithium dans la vapeur des oxydes du calcium du spath calcaire, de l'arragonite et du marbre blanc. *Je n'ai trouvé des traces de lithium que dans les eaux mères de précipitation des chlorures par le carbonate biammonique.* Ces eaux contenaient également du chlorure de sodium. Il m'a été impossible de constater la présence du chlorure de potassium.

Quoique le carbonate de calcium retiré du spath d'Islande ne m'ait point fourni trace de raies caractéristiques du strontium, je l'ai soumis néanmoins, ainsi que les carbonates obtenus à l'aide de l'arragonite et du marbre blanc, à un même traitement, pour en séparer le strontium qu'il pouvait contenir. J'ai suivi, à cet effet, le procédé de Stromeyer.

J'ai dissous dans de l'acide azotique pur le carbonate, précipité et lavé,

contenu dans la cucurbite en platine. La solution a été évaporée rapidement jusqu'à consistance sirupeuse, et l'azotate a été ensuite complètement desséché en plaçant la cornue de platine, couverte de son chapiteau, dans un bain d'air chauffé entre 150 et 170°.

Si l'on opère la déshydratation sans prendre les plus grandes précautions, on rend le sel très basique et l'on attaque le platine en colorant l'azotate en jaune. Par des essais préliminaires, je me suis assuré que lorsque l'azotate retient la moindre quantité d'eau, l'alcool anhydre, en le dissolvant, prend du strontium que l'addition de l'éther anhydre est impuissante à précipiter. Entre les deux inconvénients, il n'y a donc pas à hésiter.

La déshydratation étant accomplie, on a repris l'azotate avec la plus petite quantité d'alcool anhydre, et la solution trouble a été versée dans un flacon en verre, bouché à l'émeri, et additionnée d'éther anhydre jusqu'à précipitation d'azotate calcique. Après l'éclaircissement complet du liquide, le flacon qui le contenait a été placé dans un mélange réfrigérant de sel marin et de glace. Le liquide, s'étant troublé de nouveau, a été abandonné dans le mélange réfrigérant renouvelé jusqu'à parfait éclaircissement.

Le liquide limpide et incolore surnageant a été décanté avec les plus grandes précautions, pour ne pas mettre en suspension le précipité déposé, et a été filtré au travers d'un filtre de papier purifié, contenu dans un entonnoir de platine couvert et évaporé au bain-marie dans un vase de platine couvert d'un entonnoir plus large que lui.

Le dépôt formé au fond du flacon a été repris par un mélange formé de volumes égaux d'alcool et d'éther anhydres, et le tout a été versé sur le filtre ayant servi à la filtration de la masse de liquide. *L'alcool éthéré employé pour épuiser la masse insoluble a été complètement écarté.*

J'ai soumis à un examen attentif le résidu laissé par l'azotate de calcium provenant du spath d'Islande, de l'arragonite et du marbre. Voici les résultats auxquels je suis arrivé :

Le résidu grenu, provenant du traitement du spath, se composait exclu-

sivement d'azotate basique de calcium, avec traces de platinate de calcium, mais sans une trace d'azotate de strontium. En effet, l'oxyde qui en est provenu, chauffé au dard oxhydrique à la température de la fusion de l'iridium, a donné indéfiniment et exclusivement le spectre calcique.

Le résidu grenu, provenant du traitement de l'arragonite, se composait d'un mélange d'azotate basique de calcium, très légèrement teint en jaune par du platinate de calcium et d'une notable quantité d'azotate de strontium, reconnaissable déjà dans le dard oxhydrique lorsque le mélange d'oxydes n'était chauffé qu'au point de fusion du platine.

Le résidu grenu, provenant du traitement du marbre blanc, se composait également d'un mélange d'azotate basique de calcium et d'azotate de strontium, coloré par des traces de platinate de calcium. L'azotate de strontium était en quantité incomparablement moindre que dans l'arragonite.

N'ayant trouvé aucune trace de strontium dans l'azotate de calcium du spath d'Islande mis en œuvre, j'ai fait servir directement cet azotate à la préparation du carbonate, de l'oxalate et du sulfate de calcium, dans le but de m'assurer de l'identité de l'oxyde de calcium qui peut provenir de ces sels. Je reviendrai plus loin à ce sujet.

La solution d'azotate de calcium provenant de l'arragonite et du marbre, dont on avait éliminé le strontium ainsi qu'il est dit ci-dessus, a été évaporée de nouveau dans la cornue de platine, et le résidu a été déshydraté avec les plus grands soins. On a repris ensuite tout le traitement à l'alcool et l'éther anhydre, de l'azotate desséché et du résidu laissé.

J'ai reconnu avec certitude, dans le résidu abandonné par l'azotate provenant de l'arragonite, la présence du strontium, mais *en quantité très faible*. Je n'ai trouvé que de l'azotate basique de calcium, teinté de jaune par du platinate de calcium, dans le résidu abandonné par l'azotate fourni par le marbre.

La solution de l'azotate de l'arragonite a été évaporée une *troisième* fois,

et le sel desséché et parfaitement déshydraté a été soumis à un nouveau traitement de l'alcool éthéré anhydre. Il m'a été impossible de constater, dans le résidu laissé par cette troisième reprise, la présence de la moindre trace de strontium en faisant l'essai au dard oxhydrique au point de fusion de l'iridium.

Ainsi donc, quoique l'azotate de strontium ne soit pas absolument insoluble dans une solution alcoolique et éthérée d'azotate de calcium, comme il est facile de s'en assurer, on parvient néanmoins à éliminer le strontium, grâce probablement à la formation de l'azotate basique de calcium, absolument insoluble dans l'alcool éthéré anhydre.

L'azotate de calcium de l'arragonite et l'azotate du marbre, privés de strontium, ont été transformés en carbonate comme je vais le dire pour l'azotate obtenu à l'aide du spath d'Islande.

J'avais soumis à la purification environ 350 grammes de spath d'Islande absolument *incolore* et *transparent*.

L'azotate qui en est provenu à l'aide des traitements décrits ci-dessus, a été partagé en trois parties, A, B et C. La première A a été transformée en carbonate, la deuxième B en oxalate, et la troisième C en sulfate, et celui-ci partiellement, en carbonate.

J'ai opéré la transformation en carbonate dans le platine à l'aide du carbone ammoniacal d'ammonium, ainsi que je l'ai exposé plus haut à l'occasion du chlorure de calcium. Le lavage et la dessiccation du carbonate ont été effectués dans les mêmes conditions et avec les mêmes soins. Il est inutile de répéter ici ces détails.

J'ai transformé en oxalate le deuxième tiers B, en me servant d'oxalate d'ammonium qui avait été soumis dans le *platine* à des cristallisations successives jusqu'à ce que la calcination de 10 grammes de sel ne laissât plus trace pondérable de résidu, ce qui est plus long à réaliser qu'on ne le croit généralement, alors même qu'on opère la solution du sel dans de l'eau contenant quelques millièmes de carbonate ammoniacal d'ammonium, et ce

qui, d'après mon expérience, est impossible à réaliser dans des vases de verre.

Pour la précipitation, j'ai versé lentement, à *froid,* la solution de l'azotate de calcium dans une solution saturée d'oxalate d'ammonium contenant en suspension une quantité suffisante de ce sel pour transformer en oxalate tout l'azotate calcique employé. J'ai agi ainsi pour ne pas avoir un volume trop considérable d'eau mère que je voulais examiner avec les deux premières eaux de lavage, pour m'assurer de leur contenu en matières étrangères fixes.

Après un repos de douze heures, les eaux mères ont été décantées et filtrées au travers d'un filtre de papier purifié, contenu dans un entonnoir en platine, et l'oxalate de calcium a été mis en suspension dans deux fois son volume d'eau.

Les eaux mères filtrées ont été évaporées à siccité dans une capsule de platine, et l'on a agi de même pour les deux premières eaux de lavage.

Les produits de l'évaporation des eaux mères et de lavage, formés d'azotate et d'oxalate d'ammonium, ont été chauffés jusqu'à destruction de toute matière volatilisable. Ils ont laissé un résidu du poids de $0^{gr}041$ d'oxyde de calcium assez fortement coloré en jaune par du platinate de calcium et donnant un spectre sodique très prononcé, sans trace de spectre potassique ou lithique.

L'oxalate de calcium a été lavé par décantation. On a renouvelé vingt fois les lavages en employant à chaque reprise deux fois son volume d'eau; on a séché au bain-marie le sel lavé et on l'a transformé en carbonate en le chauffant au rouge sombre dans la cornue en platine qui le contenait; je reviendrai plus loin à ce carbonate, qui était tout à fait *blanc.*

Porté immédiatement après sa préparation sur une plaque de platine qui venait d'être rougie, il a coloré en jaune le dard oxhydrique; cette coloration a été remplacée presque instantanément par une coloration rouge orangé, qui est devenue rouge intense au point de fusion du platine. Après

avoir complètement éliminé le sodium par le renouvellement des surfaces, le spectre de l'oxyde calcique produit a été identique à celui de l'oxyde du carbonate obtenu par le chlorure et l'azotate de calcium.

Le troisième tiers C de la solution d'azotate de calcium du spath a été converti en sulfate en le versant dans un excès d'alcool pur, acidulé par de l'acide sulfurique, distillé dans le platine. Après le dépôt du sulfate de calcium, j'ai décanté l'eau mère alcoolique et j'ai mis le précipité en suspension dans deux fois son volume d'alcool à 60°, et j'ai versé le tout dans un entonnoir de platine, muni d'un tampon de toile purifiée, en communication avec une pompe à eau; j'ai fait passer de l'alcool faible tant que le liquide de lavage eût rougi le papier bleu de tournesol.

Immédiatement après son lavage, le précipité de sulfate calcique, introduit au bout d'une boucle en fil de platine, n'a pas communiqué de coloration jaune à la flamme d'un brûleur de Bunsen ou à la flamme de l'hydrogène, et n'a pas fourni trace de spectre sodique. De tous les composés de calcium, le sulfate est le seul qui ait présenté ce caractère à son introduction dans la flamme. Ce fait m'a d'autant plus surpris qu'il existe un sulfate double de calcium et de sodium.

Je donnerai plus loin le spectre du sulfate après sa dessiccation à l'abri des poussières, sous une cloche remplie d'air maintenu sec.

Les deux tiers au moins du sulfate de calcium, encore humide, ont été introduits petit à petit dans un excès de solution étendue de carbonate ammoniacal d'ammonium, contenu dans la cucurbite d'une grande cornue de platine couverte de son chapiteau. On a laissé les matières en contact pendant douze heures, en ayant soin d'agiter de temps à autre le vase qui les contenait. On a procédé ensuite par décantation au lavage complet du carbonate. Pour les cinq premiers lavages, on s'est servi d'une solution très faible de carbonate ammoniacal d'ammonium, et l'on a terminé avec de l'eau pure. Les lavages ont été renouvelés tant que les eaux décantées, filtrées et évaporées aux neuf-dixièmes, ont troublé une solution d'acétate acide de

baryum. Après le lavage, le carbonate a été mis en suspension dans un litre d'eau au travers de laquelle on a fait passer de l'anhydride carbonique jusqu'au refus. La solution surnageante, étant devenue limpide par le repos, a été décantée et la masse de carbonate a été lavée à deux reprises par de l'eau pure, puis mise de nouveau en suspension dans quatre litres d'eau pure qu'on a fait traverser jusqu'à refus par de l'anhydride carbonique, amené par un tube de caoutchouc.

Le liquide limpide surnageant a été porté, par parties à la fois, à l'ébullition dans la cucurbite de la cornue de platine, et remplacé par un volume égal d'eau pure, au travers de laquelle on a fait passer encore de l'anhydride carbonique. Huit litres de solution ont déposé environ *6 grammes* de carbonate grenu de calcium. Une partie de ce précipité, portée immédiatement, à l'aide d'une boucle de fil de platine récemment rougie, dans la flamme d'un brûleur de Bunsen, ne lui a communiqué *aucune* coloration jaune, et l'analyse prismatique de la flamme n'a permis de constater que des traces *très fugitives* du spectre sodique et identiques à celles données par la flamme seule. Le carbonate a été séché sous une cloche dans de l'air maintenu sec à l'aide de l'acide sulfurique.

La masse de carbonate de calcium restée dans la grande cornue munie de son chapiteau, y a été séchée au bain-marie et, partant, à l'abri des poussières de l'air.

Pour la transformation en carbonate de l'azotate de calcium, dépouillé de strontium, obtenu à l'aide de l'arragonite et du marbre blanc, j'ai procédé ainsi qu'il est dit pour l'azotate retiré du spath calcaire privé absolument de strontium. Je puis donc me dispenser d'entrer dans des détails à ce sujet.

Pour me résumer :

A. En ce qui concerne le carbonate de calcium retiré du *spath d'Islande*, je l'ai obtenu :

1° Par la décomposition du chlorure purifié fourni par le spath ;

2° Par la transformation du carbonate du chlorure en azotate et par la

précipitation subséquente de cet azotate à l'aide du carbonate biammonique;

3° Par la transformation de l'azotate en oxalate, et la réduction de celui-ci en carbonate par l'action de la chaleur;

4° Par la conversion de l'azotate en sulfate et la transformation subséquente de ce sulfate en carbonate;

5° Par la dissolution du carbonate du sulfate dans l'eau chargée d'anhydride carbonique.

B. En ce qui concerne le carbonate de calcium retiré de l'*arragonite,* je l'ai obtenu en transformant d'abord ce calcaire en chlorure privé de fer, de manganèse et de silice, en précipitant le chlorure par le carbonate biammonique, en dissolvant le carbonate calcique ainsi produit dans l'acide azotique et le privant de l'azotate du strontium qui y est contenu, et enfin en précipitant de nouveau l'azotate par le carbonate biammonique.

C. En ce qui concerne le carbonate retiré du *marbre blanc,* je l'ai produit absolument comme il est dit pour le carbonate de l'arragonite.

J'ai transformé en *chlorure* une certaine quantité de l'oxyde de calcium, provenant de la dissociation du carbonate pur retiré du marbre. J'avais eu soin, au préalable, de priver complètement cet oxyde de sodium en le chauffant au dard oxhydrique. J'ai opéré cette conversion tant en chauffant au rouge, dans un courant d'acide chlorhydrique sec, l'oxyde contenu dans une nacelle de platine placée dans un tube en porcelaine, qu'en fondant dans un creuset de platine, au dard du chalumeau oxhydrique, le même oxyde mélangé d'un grand excès de chlorure d'ammonium pur.

Une boucle de fil de platine qui venait d'être rougie, introduite dans l'un ou l'autre chlorure fondu, produit ainsi, et portée dans la flamme d'un brûleur de Bunsen alimenté au gaz de l'éclairage, ou dans la flamme de l'hydrogène, colore immédiatement ces flammes en jaune, et ce n'est que quelques moments après qu'apparaît la coloration calcique. Le spectre sodique se montre fortement tant que le chlorure n'est pas ramené presque

complètement à l'état d'oxychlorure. Toutes les tentatives que j'ai faites pour me procurer du chlorure calcique fondu ne donnant pas la raie sodique à l'analyse prismatique, ont absolument échoué.

A l'occasion de ces recherches, j'ai été à même de constater combien est puissante la tendance du chlorure à fixer du sodium. Ayant abandonné sous une cloche de verre, partant à l'abri des poussières de l'air, du chlorure de calcium fondu, contenu encore dans la nacelle ou dans le creuset de platine, en attirant *très lentement* l'eau de l'atmosphère et en se liquéfiant, il a produit une solution qui, introduite sur une boucle de fil de platine dans la flamme d'un brûleur de Bunsen, lui a communiqué exclusivement la coloration sodique, quoiqu'à l'analyse prismatique j'aie constaté les spectres sodique et calcique.

J'ai observé de plus qu'en abandonnant à l'air, toujours sous une cloche, la solution du chlorure jusqu'à ce qu'elle ait emprunté à l'air toute l'eau qu'elle peut absorber, ce qui exige des mois pour s'effectuer, il arrive un instant où, portée au bout d'une boucle, après évaporation convenable, dans la flamme d'un brûleur de Bunsen, le chlorure solidifié lui a communiqué une coloration jaune intense et a continué à lui imprimer cette coloration jusqu'à la disparition presque complète du magnifique spectre calcique observé en même temps que la raie sodique.

J'ai répété ces essais un grand nombre de fois et toujours avec les mêmes résultats. Je l'ai déjà dit, des faits identiques se présentent avec l'oxyde lithique pur, transformé en chlorure, et le chlorure de lithium, abandonné à l'air sous une cloche, se conduit absolument comme le chlorure de calcium.

Les chlorures de calcium et de lithium, en attirant l'eau de l'air, fixent donc du sodium. Ce fait est indéniable. Je me demande s'il n'est pas des corps très hygrométriques comme de toutes les surfaces dont la température est au-dessous du point de rosée, qui, en condensant sur elles la vapeur d'eau de l'air, entraînent avec celle-ci le sodium qui y est contenu. L'étude

que j'ai faite de l'eau de condensation de l'air sur le platine poli, et dont j'ai consigné les résultats dans l'*Essai sur la nature et la quantité des matières minérales existant dans l'air,* me semble rendre cette explication très admissible.

En tout cas, je ne pense pas qu'il existe un seul chimiste qui oserait entreprendre de déterminer le poids de sodium fixé ainsi sur le chlorure de calcium solide ou liquide, ni de dire l'état sous lequel le sodium existe dans le chlorure. Et cependant la solution-limite de chlorure calcique (c'est-à-dire la limite de dilution à laquelle arrive la solution calcique pour un état hygrométrique donné de l'air) communique à la flamme *la coloration exclusive* d'un composé sodique.

Ces faits démontrent combien il serait contraire à l'expérience et à la raison d'attribuer à un phénomène de dissociation du métal calcium ou lithium la présence de la raie sodique que l'analyse prismatique permet d'apercevoir dans des cas donnés.

Les chimistes admettront facilement que je n'aie pas préparé simultanément tous les produits dont je viens de parler. J'avouerai même qu'ils ont été obtenus à des époques très différentes, en modifiant les méthodes à mesure que l'expérience me faisait connaître de nouvelles causes d'erreur. Ces méthodes constituent la synthèse de mes recherches et le moyen d'arriver au but que je me suis proposé, celui de m'assurer s'il est possible de se procurer de l'oxyde de calcium toujours identique à lui-même, quelle que soit son origine.

Je reviens aux caractères des différents échantillons de carbonate calcique et de l'échantillon unique de sulfate calcique.

Tous ces produits, immédiatemment après leur préparation, c'est-à-dire encore humides et, partant, avant d'avoir eu le contact de l'air, pour être séchés, portés dans la flamme d'un brûleur de Bunsen, lui impriment une coloration jaune *très fugitive,* sauf le sulfate et le carbonate qui s'est précipité, à l'ébullition, de la solution dans l'eau chargée d'anhydride carbo-

nique. Sous le dard oxhydrique, cette coloration disparaît presque instantanément et est remplacée par la coloration calcique. Le spectre calcique apparaît *identique pour tous,* tel qu'il est décrit dans le texte de ce mémoire, *sans trace* de spectre sodique pour le sulfate et le carbonate qui a été dissous dans l'eau chargée d'anhydride carbonique, et avec traces *fugitives* de ce spectre pour les autres carbonates.

Sans distinction aucune, tous les composés de calcium séchés dans les vases de platine où ils avaient été produits, ou hors de ces vases, mais en contact de l'air, *à l'abri des poussières,* ont imprimé instantanément la coloration sodique aux flammes, et ont fourni le spectre sodique tant que, sous l'influence du dard oxhydrique, tout le sodium n'a pas été éliminé.

L'influence de l'air est donc aussi prépondérante que celle des méthodes employées pour produire les composés calciques.

CHAPITRE VI.

Caractères imprimés aux flammes, à l'étincelle, à la décharge et à l'arc électriques par les composés du calcium.

Spectres lumineux du calcium. — J'ai entrepris des recherches sur les caractères imprimés aux flammes et à l'étincelle, à la décharge et à l'arc électriques par les composés du calcium, dans le but de m'assurer si les spectres lumineux du calcium, du baryum et du strontium ont des rapports communs entre eux et avec les spectres lumineux du sodium, du potassium et du lithium. Je me suis procuré du carbonate calcique emprunté à des sources différentes, pour voir si l'anhydride calcique qui peut en provenir est toujours identique à lui-même, et si l'on peut amener cet anhydride à un état de pureté tel que, volatilisé dans le dard oxhydrique, à la température de la fusion de l'iridium, l'analyse prismatique de la flamme ne permette plus d'apercevoir le spectre sodique, bien entendu lorsque l'air n'en fournit pas dans le même moment.

A cet effet, j'ai eu recours au spath d'Islande, incolore et transparent, à l'arragonite, au marbre blanc, à l'oxalate et au sulfate artificiels, au carbonate qui a été dissous dans l'eau chargée d'anhydride carbonique.

Dans la notice précédente, j'ai exposé la méthode suivie pour me procurer le carbonate calcique, *toujours identique à lui-même,* privé de matières étrangères, sauf de traces de sodium, et susceptible d'être amené par une chaleur convenable, aidée d'un courant gazeux, à l'état d'oxyde calcique pur.

On admet généralement que l'anhydride calcique est grisâtre; celui que j'ai obtenu est au contraire tout à fait blanc, lors même qu'il a été chauffé longtemps au point de fusion de l'iridium. Cet oxyde imprime une coloration d'un *rouge foncé* à la partie du dard oxhydrique dont la température est suffisamment élevée pour fondre le platine, et une coloration d'un *rouge foncé brunâtre,* ou d'un brun-chocolat, à la partie du dard dont la température est près du point de fusion de l'iridium. Cette coloration est d'un *bleu azuré,* à la température de l'iridium FONDU.

A mon avis, la couleur *rouge avec pointe de jaune,* attribuée généralement aux flammes calciques, est due à la présence du sodium dans les composés soumis à l'essai. En effet, on aperçoit la raie sodique dans toute flamme calcique colorée en rouge avec *pointe de jaune,* et dès qu'on cesse de voir la raie sodique, la flamme est colorée en rouge foncé, ou en rouge brunâtre, ou en bleu azuré, suivant l'élévation de la température.

Je ne suis pas parvenu à constater la présence de la raie sodique dans le spectre lumineux des flammes calciques, lorsque, avant de procéder à l'analyse prismatique, j'avais eu soin de maintenir suffisamment longtemps l'oxyde calcique à la température du point de fusion du platine, et que le carbonate employé pour la production de l'oxyde avait été préservé avec les plus grands soins des *poussières atmosphériques.* L'expérience ne présente aucune difficulté et le résultat ne laisse aucun doute. On réussit infailliblement, à la condition d'opérer sur de l'oxyde de calcium privé *absolument*

de *silice* qui, en présence de l'oxyde calcique, retient le sodium au point de rendre interminable l'élimination de ce dernier métal, même à la température de la fusion de l'iridium.

Le spath d'Islande et l'arragonite, dits purs, renferment 1/7000 et au maximum 1/8000 de leur poids de silice, et des quantités indosables de sodium; néanmoins, lorsque, placés au sommet d'un cône d'oxyde de calcium pur, reposant lui-même sur une feuille de platine, on vient à les chauffer au chalumeau oxhydrique, ils colorent le dard en *rouge avec pointe de jaune,* et fournissent un spectre sodique très éclatant. Je n'ai pas poussé l'essai jusqu'au bout, mais, d'après l'insuccès de mes tentatives réitérées, je suis pleinement convaincu qu'on apercevra la raie sodique jusqu'à la volatilisation totale de l'oxyde calcique provenant du spath ou de l'arragonite.

L'oxyde calcique est plus volatil qu'on ne le pense généralement; il se réduit en vapeur à la température de la fusion du platine, et au point de fusion de l'iridium il se volatilise en telle quantité par le dard oxhydrique oxycarbohydrique, que l'air dans lequel on opère est rendu caustique pour la respiration.

Spectre du dard oxhydrique calcique. — Après avoir exposé ces faits, je vais indiquer les résultats de l'analyse prismatique de la flamme observée alternativement par M. Rommelaere et par moi, dans les différentes conditions où nous avons opéré.

Le carbonate calcique, considéré comme pur, mais ayant eu longtemps le contact de l'air, *sous une cloche en verre, à bords rodés, doucis, graissés et reposant elle-même sur un plan de verre dépoli,* fut placé en tas conique sur une feuille de platine pur qui venait d'être chauffée à blanc. A l'aide d'un dard oxhydrique *avec excès* d'hydrogène, j'ai procédé à l'élimination de l'anhydride carbonique et du sodium amené par l'air. Cette opération peut s'effectuer complètement, sans volatiliser beaucoup d'oxyde calcique.

L'analyse prismatique de la partie du dard qui a passé sur le composé

calcique fournit d'abord un spectre sodique très intense, accompagné d'un spectre calcique très faible.

En dirigeant successivement le dard du chalumeau sur les surfaces de l'oxyde calcique renouvelées à l'aide d'une spatule en platine chauffée à blanc, on voit l'intensité du spectre sodique diminuer et l'intensité du spectre calcique augmenter. Lorsque l'opération est bien conduite, toute trace de raie sodique a disparu avant même l'apparition de la raie bleue 135 du micromètre du spectroscope de M. Bunsen pour le spectre du chlorure dans l'hydrogène. *L'élimination totale étant effectuée ainsi, on peut porter l'oxyde calcique, réuni en tas conique, à la température la plus élevée possible, sans provoquer de nouveau l'apparition de la raie sodique.*

Pour m'assurer de l'exactitude de cette observation, j'ai fait des tentatives dans tous les sens. J'ai chauffé successivement l'oxyde calcique, réuni en tas conique, dans la flamme oxhydrique avec excès d'hydrogène, et dans les rapports exacts pour former de l'eau, en prenant chaque fois la précaution de lancer sur la pointe du cône d'oxyde calcique placé sur un lit de blanc d'iridium la partie du dard où la température est maximum, celle de la fusion de l'iridium. *Mon impuissance à faire naître la raie sodique a été absolue.* Aussi ces observations ne laissent aucun doute dans mon esprit.

Quant au spectre de l'oxyde de calcium, je l'ai trouvé formé de bandes et de raies, ou de raies diffuses exclusivement, suivant l'élévation de la température et l'analyseur employé. On n'aperçoit que des bandes tant que la raie bleue n'a pas apparu; mais après l'apparition de cette raie bleue, si la fente du collimateur est assez rétrécie, les bandes elles-mêmes se simplifient, elles se délimitent et se dédoublent en raies *diffuses.*

L'apparition des bandes ne m'a pas semblé se faire dans l'ordre de leur réfrangibilité. J'ai observé d'abord la seconde bande brune ou d'un brun rougeâtre, puis la bande-raie verte, et ensuite les bandes jaune et jaune orangé, et enfin la raie bleue.

Quoi qu'il en soit de cet ordre d'apparition, bien avant le point de fusion

du platine, lorsque l'hydrogène n'est pas encore porté à l'incandescence, en se servant d'une fente suffisamment étroite, le spectre de l'oxyde de calcium pur, dans la flamme oxhydrique, se compose d'un espace obscur, formé exclusivement des bandes et des raies nettement délimitées, indiquées par M. Bunsen dans ses *Spectral analytische Untersuchungen,* avec le chlorure de calcium essayé dans *la flamme de l'hydrogène.* Elles sont connues de tous les chimistes; je puis donc me dispenser de reproduire ici ces constatations qui, d'après mon expérience, défient toute contradiction.

Le facies du spectre calcique, soit de bandes, soit de raies diffuses, est tellement permanent que le doute sur leur spécificité est impossible.

Lorsque j'ai chauffé le *sommet* d'un cône d'oxyde de calcium pur dans le dard oxhydrique, formé de deux volumes d'hydrogène et d'un volume d'oxygène, condition dans laquelle la flamme est au *minimum* de longueur et au *maximum* de température, et en ayant soin d'avancer le dard sur l'oxyde jusqu'au tiers supérieur de son cône interne, tout le spectre calcique s'est illuminé d'un spectre continu, et j'ai vu apparaître, aux divisions 148-149 du micromètre de mon spectroscope (et 161.4 à 161.5 du micromètre du spectroscope de M. Bunsen), une *bande d'un bleu violacé pâle,* à contours nuageux. Cette bande semblait formée *au moins* de *deux raies* très rapprochées; elle était très fugitive : au moindre mouvement en avant ou en arrière du dard, elle disparaissait. J'ai réussi le mieux à voir la double raie bleue en exposant au dard oxycarbohydrique l'oxyde calcique provenant de la décomposition d'un cône formé d'un mélange d'azotate et d'oxyde [1];

[1] Pour préparer un cône d'oxyde calcique *grenu*, j'ai dissous de l'hydrate calcique, sans sodium, dans de l'acide azotique dilué au $^1/_{10}$, distillé dans le platine; après l'évaporation rapide de la solution jusqu'au point de sa solidification par le refroidissement, j'ai ajouté de l'hydrate calcique, sans sodium, en quantité suffisante pour pouvoir transformer et monter la masse en cône; j'ai déposé immédiatement ce cône sur un lit de *blanc d'iridium*, préalablement chauffé au point de décomposition de l'azotate basique calcique, et sans tarder j'ai lancé sur le cône le dard du chalumeau aércarbohydrique; puis, sur le sommet, le cône interne du dard oxhydrique amené au minimum de longueur et, partant, au maximum de température.

cet oxyde est très grenu et ne se déplace pas sous l'influence du dard avec la même facilité que l'anhydrique provenant de la dissociation du carbonate. Le déplacement de l'oxyde fin présente l'inconvénient de se laisser entraîner facilement par le dard, sans se réduire complètement en vapeur. L'incandescence du solide produit alors un spectre continu, qui affaiblit fortement l'intensité lumineuse des bandes et des raies du spectre calcique.

Mes observations au sujet de l'apparition de la double raie bleu pâle dans le spectre de flamme calcique datent de la fin de décembre 1878. Ayant eu l'occasion, pendant l'été de 1879, de procéder, en collaboration avec feu mon ami H. Sainte-Claire Deville, dans un creuset de chaux enduit d'oxyde de calcium pur, préparé par moi, à la fonte de *quatre-vingt-cinq grammes* d'iridium pur (opération qui ne présente aucune difficulté lorsqu'il s'agit d'un métal renfermant quelques millièmes seulement de platine, mais qui est d'une difficulté extrême pour l'iridium privé de toute matière étrangère), nous avons constaté, pendant tout le temps que nous avons tenu le métal en pleine fusion dans le dard oxycarbohydrique, l'apparition d'une seconde raie bleue *très forte*. Quoique pendant ce temps il y eût des torrents d'oxyde calcique dégagés dans l'air, nous avons cessé de voir la vapeur calcique colorée en rouge foncé; l'atmosphère de la cavité du creuset était d'*un bleu d'azur*. Dans le *dard oxhydrique*, on observe absolument les mêmes faits. Du reste, MM. H. Sainte-Claire Deville et Debray avaient, dans leurs travaux antérieurs, eu l'occasion de s'assurer que l'atmosphère de la cavité de chaux, portée à la température la plus élevée à laquelle on puisse atteindre par un puissant chalumeau alimenté à l'oxygène et au gaz de l'éclairage, n'est pas coloré en *rouge*, mais en *bleu*.

Pour pouvoir constater l'apparition de la double raie bleue, il convient de rapprocher le plus près possible le spectroscope de l'ouverture du fourneau, en ayant soin toutefois de se placer obliquement et, partant, en dehors du courant gazeux.

Fixation du sodium de l'air sur l'oxyde calcique. — Abandonné à l'air privé de poussière, sous une grande cloche, l'oxyde de calcium ne donnant plus le moindre indice de la présence du sodium, en reprend à l'air au point qu'étant chauffé dans le dard du chalumeau oxhydrique ou oxycarbohydrique, à la température à laquelle n'apparaît pas encore le spectre calcique, il colore ce dard en jaune pur. Toutefois, le spectre sodique qui apparaît ainsi est très fugitif; il disparaît bientôt complètement avec l'élévation suffisante de la température, pour ne plus reparaître.

Spectre de flamme du sulfate de calcium. — Le sulfate calcique obtenu ainsi qu'il est dit dans la notice précédente, fournit dans le dard oxhydrique et oxycarbohydrique identiquement le même spectre que l'oxyde de calcium. Cette identité existe dès la fusion du sulfate et persiste après la dissociation du sel jusqu'à ce qu'il soit devenu infusible par la mise en liberté d'une quantité suffisante d'oxyde calcique. L'expérience est difficile à conduire sur le platine, parce que la température de dissociation est celle du point de fusion du platine qui se perce par le sulfate chauffé; mais elle réussit aisément en lançant le dard oxhydrique ou oxycarbohydrique sur un cône de mousse d'iridium, placé sur une feuille de platine concave et recouvert complètement de sulfate calcaire fondu ou sur un cône de sulfate placé sur un lit de blanc d'iridium. A l'aide du produit de la dissociation du sulfate, j'ai aperçu la formation de la double raie calcique bleue, que j'ai mentionnée plus haut, sur un espace spectral fortement illuminé; l'état aggloméré du produit rend l'observation relativement facile.

Spectre de flamme du chlorure de calcium. — J'ai tenu à contrôler le spectre de l'oxyde pur en transformant celui-ci en chlorure. Dans la notice précédente, j'ai exposé le moyen auquel j'ai eu recours pour me procurer le chlorure de calcium employé en premier lieu.

Après avoir rougi suffisamment longtemps pour chasser le sodium

apporté par l'air, une feuille mince et concave de platine contenant un cône de mousse d'iridium, j'ai versé, sur le cône, du chlorure de calcium en fusion, pour le mouiller complètement. J'ai fait passer ensuite sur le sommet du cône, la pointe du dard oxhydrique, dans lequel l'analyse prismatique ne permettait de voir que les traces très fugitives de la raie sodique D. Au moment même du contact, j'ai constaté l'apparition de la raie sodique d'une intensité remarquable, qui a été en diminuant jusqu'à ce qu'elle fût amenée aux traces fugitives observées dans le dard lancé dans l'air ambiant, ce qui s'est réalisé lorsque le chlorure fut dissocié au point d'être devenu un oxychlorure infusible à la température de la fusion du platine.

Si, au lieu de chauffer au dard oxhydrique le chlorure de calcium versé sur un cône en mousse d'iridium, on le fond sur une boucle en platine iridié, couverte d'iridium, ou sur un crochet en iridium allié à 20 p. c. de platine, ou sur un petit cône de charbon de cornue purifié, terminant une aiguille de charbon, et que l'on introduit la boucle, le crochet ou le cône recouverts ainsi, dans l'enveloppe extérieure du dard oxhydrique ou oxycarbohydrique, on constate immédiatement, par l'analyse prismatique, l'apparition de la raie sodique, *intense d'abord* et allant en s'affaiblissant jusqu'à ce qu'elle soit arrivée à l'état où on l'aperçoit dans le dard privé de chlorure.

Le spectre de l'*oxyde* de calcium présente une fixité de position remarquable. Depuis l'instant de sa formation sous le dard oxhydrique ou oxycarbohydrique jusqu'à la température la plus élevée à laquelle on puisse atteindre par la combustion de l'hydrogène dans l'oxygène, qu'il y ait plus ou moins de bandes ou plus ou moins de raies diffuses, que l'espace spectral soit *obscur* ou *illuminé* d'un spectre continu, on constate, pour les bandes ou pour les raies diffuses, une fixité de position complète. Il n'en est pas de même du spectre de flamme du *chlorure* calcique. Au moment du maximum d'intensité lumineuse, qui semble correspondre au spectre du chlorure lui-

même, les bandes, quoique délimitées, sont très diffuses, quelle que soit l'étroitesse de la fente du spectroscope; elles m'ont paru dans un état permanent de légère *ondulation* jusqu'à la transformation complète du chlorure en chloroxyde ou en oxyde calcique, ou du moins jusqu'à ce que les gaz et les vapeurs lancés dans l'air eussent cessé de répandre l'odeur propre au chlorure calcique et à l'acide chlorhydrique pour la remplacer par l'odeur caractéristique de l'oxyde calcique.

A cause de l'état de dissociation dans lequel se trouve le chlorure calcique dans la flamme oxhydrique ou oxycarbohydrique, je considère l'emploi du dard incomparablement moins propre pour le chlorure que pour l'oxyde, et surtout pour l'oxyde *grenu,* à l'observation des raies caractéristiques du spectre de flamme du calcium et notamment à la mesure de la position de ses raies.

J'ai observé un grand nombre de fois qu'au moment de l'introduction du chlorure de calcium dans la partie du dard où la température était le plus élevée, le composé devenait *incandescent* et émettait une lumière *blanche,* devenant ensuite d'un blanc *bleuâtre.* La couleur calcique n'apparaissait dans le dard qu'à une distance assez considérable du point de l'introduction. Ce fait ne s'observe point en substituant au chlorure de calcium de l'oxyde ou du sulfate adhérents à une boucle de platine iridié, couverte d'iridium pur. En se servant d'oxyde provenant de la calcination de l'azotate calcique, la flamme est d'un rouge foncé brunâtre, couleur chocolat, dès l'instant où le composé est répandu, à l'état de vapeur, dans une partie quelconque de la flamme. Il semble donc que l'émission de la lumière d'un blanc bleuâtre soit concomitante de la dissociation du chlorure.

Pour me renseigner exactement sur la cause de l'apparition de la raie sodique avec le chlorure, j'ai répété les observations en substituant au dard du chalumeau, successivement, une étincelle et une décharge d'une bobine d'induction *sans* ou *avec* condensateur. J'ai constaté ainsi que la coloration de l'étincelle est proportionnée à la quantité de chlorure calcique répandue,

et que la raie sodique apparaît avec une densité un peu moindre que par l'emploi du dard.

Cette raie a continué à se montrer avec la même intensité relative tant qu'ont duré les observations, et *plus fortement* que celle observée au même moment dans l'air ambiant, en substituant des sphéroïdes en platine pur *non couverts* aux sphéroïdes couverts de chlorure de calcium fondu, *anhydre* ou *mouillé* par une solution saturée de ce composé.

Il résulte incontestablement de ces observations que, pendant la transformation de l'oxyde en chlorure de calcium et j'ajouterai pendant l'expérimentation dans l'air sodique, il se fixe du sodium sur le composé produit, malgré les précautions extrêmes prises par moi. Je dois ajouter, pour être dans la vérité des faits, qu'au moment de l'exécution de ces recherches l'état de l'air laissait à désirer. La propriété hygrométrique du chlorure a contribué indubitablement à la fixation du sodium. J'ai constaté, en effet, qu'en évaporant de l'eau de condensation de l'air dans lequel je travaillais, recueillie sur la surface extérieure d'un vase de platine renfermant de la glace, on obtient un résidu contenant sensiblement du sodium. D'ailleurs, les faits dont il me reste à rendre compte prouveront que la présence du sodium est due *uniquement* à cette cause.

J'ai soumis à l'analyse prismatique une étincelle jaillissant de la surface d'une solution chlorhydrique de chlorure de calcium formée au sein de l'air pur, dans le tube d'expérimentation, à l'aide d'éléments privés de sodium.

Pour atteindre ce but, j'ai distillé d'une part, avec les plus grandes précautions, de l'acide chlorhydrique dilué au dixième dans un appareil de platine rempli au préalable d'air purifié. Après la distillation, le récipient a été fermé par un bouchon de platine, rodé sur sa tubulure.

L'analyse prismatique de la flamme d'un brûleur de Bunsen, dans laquelle j'ai laissé couler petit à petit, à l'aide d'un tube de platine, environ 1 centimètre cube de l'acide condensé, *n'a pas laissé apercevoir la raie sodique.*

D'autre part, j'ai préparé de l'oxyde calcique pur en lançant sur du

carbonate calcique, déposé sur une feuille de platine récemment rougie, le dard aércarbohydrique jusqu'à ce que l'analyse prismatique du dard calcique ne permît plus d'apercevoir, dans l'espace spectral, trace de raie sodique. L'élimination complète du sodium accidentel étant effectuée, j'ai placé immédiatement la feuille de platine avec l'oxyde, sous une petite cloche de verre contenant de l'air purifié, à bords rodés et graissés, reposant sur un plan de verre dépoli et douci, et j'ai transporté le tout dans la vaste salle destinée à l'analyse spectroscopique.

Après avoir rougi à blanc une petite capsule de platine contenant un cône percé dont le sommet est de 2 millimètres environ plus bas que les bords de la capsule, j'y ai versé une quantité suffisante de l'oxyde calcique, et j'ai posé la capsule avec l'oxyde sur le support à trois branches du petit appareil décrit page 239 de l'introduction, et destiné à la saturation d'une étincelle ou d'une décharge électrique d'une solution saline. J'ai aussitôt abaissé la capsule au fond du petit appareil, préalablement rempli d'air purifié. Pendant qu'un courant d'air purifié continuait à traverser l'appareil, j'ai versé, à l'aide d'un petit entonnoir de platine qui venait d'être rougi, de l'acide chlorhydrique distillé, en quantité suffisante pour transformer en chlorure l'oxyde calcique, rendre la solution convenablement acide et élever le liquide au niveau du cône percé. J'ai adapté ensuite à la partie supérieure de l'appareil, le bouchon de caoutchouc naturel, muni de sa tige de platine, terminée en pointe, lavée et rougie à l'instant même.

Après avoir fait circuler de l'air purifié et saturé d'humidité dans l'appareil, j'ai interrompu le courant par la fermeture des robinets soudés au tube. En employant successivement le spectroscope à vision directe de Hilger, décrit dans l'introduction, et le spectroscope de Steinheil, j'ai soumis à l'analyse prismatique une étincelle d'induction non condensée, partant du sommet du cône de platine couvert de la solution calcique; vers la pointe de la tige de platine, longue de 2 à 4 millimètres, j'ai constaté l'*absence complète de la raie sodique D* dans l'espace spectral. Cet espace a été

formé exclusivement ou du spectre électrique du calcium, ou du spectre électrique de ce corps auquel est venue s'ajouter la raie C de von Fraunhofer, caractéristique de l'hydrogène ou, à la fois, le spectre électrique du calcium, de la raie rouge de l'hydrogène et des raies atmosphériques, suivant la longueur de l'étincelle et de l'intensité des phénomènes électriques.

Ayant remplacé l'air contenu dans l'appareil par de l'hydrogène pur, j'ai constaté également l'*absence constante* de la raie sodique dans l'espace spectral observé. A côté du spectre électrique du calcium, M. Rommelaere et moi nous avons vu toujours la raie rouge de l'hydrogène; mais tous nos efforts ont été vains pour apercevoir les raies F, G et H de Fraunhofer appartenant également à l'hydrogène.

Ayant reconnu, par des observations spectroscopiques, l'état de pureté relative de l'air de la grande salle dans laquelle j'opérais, j'ai retiré de l'appareil ci-dessus la capsule de platine avec le liquide calcique qui y était contenu, et j'ai introduit, à l'aide d'une *spire* de platine rougie à l'instant même, du liquide dans l'hydrogène pur en combustion dans l'air. L'analyse prismatique du dard rendu ainsi calcique, m'a permis d'apercevoir le *spectre de flamme* du chlorure de calcium privé *absolument* de la raie sodique. J'ai réitéré l'essai à plusieurs reprises, et toujours avec le même résultat.

J'ai fait transporter dans la grande salle consacrée aux observations spectroscopiques un petit bain-marie chauffé à l'aide d'un brûleur de Bunsen, et j'ai placé sur ce bain la capsule de platine contenant la solution chlorhydrique de chlorure de calcium. Pendant que l'évaporation s'effectuait, j'ai soumis par intervalles, de dix en dix minutes, à l'analyse prismatique, le liquide calcique en l'introduisant, à l'aide d'une spire de platine, dans le dard de l'hydrogène en combustion. Comme l'air de la grande salle était devenu de plus en plus sodique par suite de la présence de plusieurs personnes depuis plus d'une heure, j'ai jugé indispensable de me donner un terme de comparaison pendant l'analyse. A cet effet, j'ai disposé, le plus

près possible du prisme attaché au collimateur, un second dard d'hydrogène enflammé, de manière que le spectre des deux dards vînt se superposer aussi exactement que faire se peut. En agissant ainsi, j'ai reconnu avec certitude que la solution, en s'évaporant, devient de plus en plus sodique, et bien avant qu'elle fût concentrée au point de se solidifier sur la spire de platine par le refroidissement, l'intensité colorante de la raie sodique fut plus grande que celle du chlorure de calcium préparé et fondu au contact de l'air ambiant.

J'ai tenu à vérifier les résultats qui précèdent en substituant une solution acide d'azotate à une solution chlorhydrique de chlorure calcique. A cet effet, j'ai produit cette solution avec de l'oxyde calcique privé de sodium et de l'acide azotique au dixième, distillé, recueilli et conservé dans le platine, en opérant identiquement de la même manière que pour l'obtention de la solution chlorhydrique de chlorure. J'ai reconnu ainsi que la solution acide d'azotate calcique, répandue dans l'étincelle ou dans la flamme, fournit à l'analyse prismatique un espace spectral absolument privé de la raie jaune sodique, et que cette solution, évaporée au bain-marie en présence de l'air ambiant, enlève du sodium à l'air de la même manière que la solution chlorhydrique de chlorure calcique.

Ainsi il est prouvé, sans doute possible, que la présence du sodium dans le spectre de flamme et dans le spectre électrique du chlorure et de l'azotate calciques, préparés à l'aide d'éléments purs, mais en contact de l'air ambiant, est due au sodium existant dans cet air.

Spectre électrique du chlorure de calcium. — J'ai trouvé le spectre du chlorure, dans l'étincelle d'induction non condensée, identique à celui indiqué par M. Bunsen; il ne s'y trouvait *ni* plus ni moins de raies que celles inscrites par l'illustre chimiste de Heidelberg dans la planche qui accompagne son mémoire, pour le spectre de l'*étincelle*.

Pour ces recherches, je me suis servi successivement du spectroscope

de Steinheil et du spectroscope de M. Duboscq muni de *trois* ou de *cinq* prismes. J'ai constaté cette identité en relevant une à une toutes les raies et la position de chacune d'elles. J'ai varié du *simple* au *quintuple* les conditions d'intensité lumineuse des étincelles. Les résultats, quant au *nombre* et à la *position* des raies calciques, sont restés les mêmes; il n'y a eu de changement que dans l'intensité de coloration des raies, de la *non-apparition* ou de l'apparition des raies atmosphériques.

En me servant d'une bobine avec condensateur donnant des étincelles de 15 centimètres de longueur réduites à la longueur de 3 millimètres par le rapprochement des sphéroïdes de platine enduits de chlorure de calcium fondu et mouillé ou non avec une solution saturée de ce composé, ou éclatant à la surface d'une solution acidulée et contenue dans l'appareil décrit page 239, je ne suis pas parvenu à découvrir la *double* raie bleue 148-149 du micromètre de mon spectroscope de Steinheil dans le spectre calcique de flamme, tandis que j'ai aperçu avec une intensité colorante très grande la *première raie bleue* à la même position qu'elle occupe dans le spectre de flamme. J'ose affirmer que la double raie bleue n'appartient pas au spectre électrique du calcium. Il est plus que douteux qu'elle constitue une des raies propres au spectre oxhydrique du calcium, quoique Sainte-Claire Deville, Debray et moi nous l'ayons constamment aperçue dans une cavité de chaux *pure* chauffée *au blanc* dans le chalumeau oxhydrique.

On le sait, le spectre de flamme et le spectre électrique donnés par M. Bunsen sont *différents*. Mes observations, suffisamment contrôlées à l'aide d'un spectroscope identique à celui de M. Bunsen, confirment cette différence. En effet, dans le dard du chalumeau oxhydrique de l'oxyde et du chlorure, et de l'oxychlorure calcique, on constate les bandes ou les raies vertes 52 à 53^d, 55 à 56^d du spectroscope de Steinheil et du spectroscope de M. Bunsen, et 60 à 61^d5 du spectroscope Steinheil, et 61.5 à 63^d0 du spectroscope de M. Bunsen. Ces bandes et ces raies font positivement

défaut dans le spectre de l'étincelle chargée de chlorure dans une atmosphère d'hydrogène, et en revanche les raies 58^d, 68^d et 68^d5 du spectroscope de Steinheil, 59^d, 68^d et 71^d du spectroscope de M. Bunsen que l'on constate dans le spectre électrique, manquent absolument dans le spectre calcique du dard oxhydrique ou oxycarbohydrique, quelle que soit la partie de ce dard considérée.

Chaque spectre a sa physionomie à part, qu'on juge cette physionomie soit *isolément,* soit par *superposition*. Le spectre calcique *oxhydrique* est immutable, et malgré la communauté de certaines de ses bandes-raies et de certaine raie, il est irréductible au spectre calcique *électrique*.

Les observations qui précèdent et les conclusions que j'en ai déduites datent de sept à huit années, ainsi que je l'ai dit dans la notice précédente; depuis l'exécution et la rédaction de ces observations, j'ai repris la transformation de l'oxyde de calcium en chlorure, tant à l'abri de l'air par l'acide chlorhydrique gazeux pur et sec, qu'en présence de l'air par l'action de la chaleur sur un mélange d'oxyde de calcium et de chlorure d'ammonium purs. En exécutant toutes les opérations dans des vases de platine fermés, j'ai échoué dans les tentatives réitérées que j'ai faites pour me procurer des sphéroïdes de platine recouverts de chlorure de calcium fondu à l'air, ne donnant pas la raie sodique à l'analyse prismatique d'une étincelle jaillissant à l'air ou dans l'hydrogène.

Je me permets de renvoyer à la notice précédente le lecteur qui désire avoir des détails sur les faits.

J'ai profité de la possession d'échantillons de chlorure d'une pureté exceptionnelle pour en reprendre le spectre, tant dans le dard oxhydrique que de l'étincelle d'induction, en opérant soit dans l'air, soit dans une atmosphère d'hydrogène.

Dans le dard oxhydrique j'ai retrouvé, en me servant des spectroscopes de Steinheil et de Duboscq, après la dissociation du chlorure et la trans-

formation en chloroxyde, le spectre de flamme de l'oxyde calcique, sans la trace la plus fugitive de la raie sodique.

En faisant à l'aide du spectroscope de Duboscq, muni de trois ou de cinq prismes, ou du grand spectroscope de M. Hilger, muni de trois prismes de spath, l'analyse de l'étincelle et de la décharge électriques chargées de chlorure dans une atmosphère d'hydrogène pur, j'ai constaté à nouveau la scrupuleuse exactitude des indications fournies par M. Bunsen.

Le spectre de flamme et le spectre électrique du chlorure de calcium se sont montrés différents par le *nombre* et la *position* des raies qui les composent.

Le spectre du dard oxhydrique calcique ne présente positivement qu'*une seule raie* à contours nets : la raie bleue $125^{d}5$ du micromètre du spectroscope de Steinheil, 135^{d} du micromètre du spectroscope de M. Bunsen. Les autres raies sont constituées par des bandes en état plus ou moins avancé de résolution, mais ne sont pas susceptibles d'être résolues par les analyseurs dont j'ai pu disposer. Toutes les raies du spectre électrique sont à contours nets, sauf *deux* ou *trois au plus*. Celles qui font exception sont des raies diffuses en état de résolution, mais non susceptibles d'être résolues par les analyseurs employés.

Dans le but de m'assurer de la permanence du spectre électrique du calcium quant au nombre et à la position des raies, j'ai pris le parti d'étudier le spectre de l'arc calcique dans différentes conditions.

A cet effet, j'ai produit un arc électrique calcique à l'aide d'une batterie formée de *trente* éléments de Bunsen du plus grand modèle, en me servant d'électrodes cylindriques, de charbon de cornue purifié. L'électrode négative, de 10 centimètres de longueur et de 5 millimètres de diamètre, était terminée en pointe qui était entourée d'oxychlorure de calcium fondu, préparé à l'instant même; l'électrode positive, de 10 centimètres de longueur et de 1 centimètre environ de diamètre, était terminée par une surface plane, dans laquelle on avait creusé une cavité. La surface plane était

entourée, et la cavité était remplie d'oxychlorure de calcium préparé à l'instant même. Les électrodes, placées dans une *position verticale,* pénétraient à frottement dans de forts anneaux de laiton *isolés,* se mouvant à crémaillère sur une colonne de verre verni.

Après avoir mis les électrodes en contact, j'ai fait jaillir l'arc en rougissant leur sommet et en fondant au dard aérhydrique l'oxychlorure de calcium. On a effectué les observations, d'une part, les électrodes couvertes d'oxychlorure étant en contact, et, d'autre part, les électrodes couvertes d'oxychlorure étant séparées par un intervalle formant l'arc.

Comme analyseurs, M. Rommelaere et moi nous avons employé successivement :

1° Le spectroscope de Steinheil ; 2° le spectroscope de Duboscq, muni tantôt de trois, tantôt de cinq prismes ; le grand spectroscope de M. Hilger, muni successivement de trois et de six prismes de spath d'Islande.

Quel qu'ait été le spectroscope employé, les résultats ont été les mêmes au point de vue du spectre calcique lorsque les électrodes étaient en *contact* ou lorsqu'elles étaient séparées, c'est-à-dire lorsque l'observation se faisait sur l'arc proprement dit.

L'analyse prismatique de la portion incandescente des électrodes en *contact* a fourni un espace spectral fortement illuminé d'un spectre continu, sillonné par des raies-bandes tellement diffuses qu'il était impossible de décider si l'on avait affaire à un spectre de flamme, ou à un spectre électrique, ou à un mélange des deux spectres. La raie bleue seule était d'une netteté parfaite de contours ; les deux raies-bandes d'un rouge foncé et d'un rouge jaunâtre, non résolues, étaient telles qu'on les observe dans le spectre de la décharge.

En écartant les électrodes de manière à produire un *arc,* et en visant exclusivement le milieu de l'arc, j'ai constaté l'apparition d'un spectre continu, sillonné à la fois par le spectre électrique du calcium et le spectre du carbone à l'état de raies *fines,* résultant de la résolution des bandes car-

bonées; les contours des *deux raies rouges* calciques étaient diffus, mais moins que dans l'espace spectral provenant de l'analyse de la portion des électrodes en contact. Dans l'arc, l'intensité lumineuse est évidemment plus grande.

Je n'ai pas retrouvé dans le spectre de l'arc les deux raies bleues observées dans le spectre du *cône interne* du gaz oxhydrique et oxycarbohydrique calcique.

Ayant eu soin de faire porter, à l'aide d'une petite spatule de charbon de cornue purifié, du chlorure de calcium dans la cavité de l'électrode positive à mesure que le composé calcique se volatilisait, j'ai pu reproduire *à volonté* les deux espaces spectraux indiqués ci-dessus, et aussi longtemps qu'il a été nécessaire pour faire les observations en substituant des spectroscopes les uns aux autres.

Au moment de l'introduction du chlorure calcique dans l'arc, M. Rommelaere et moi nous avons toujours aperçu la raie sodique D dans le spectre produit; mais au bout de quelques instants, la raie sodique D était à peine plus visible que dans l'arc privé de calcium et jaillissant dans l'air de la vaste salle dans laquelle j'opérais.

J'ai constaté que l'arc électrique *calcique* est tout à fait *bleu;* la périphérie de l'arc est d'un blanc éblouissant; mais au-dessus de l'arc, on observe la couleur d'un brun foncé caractéristique des flammes des composés calciques purs, portés à haute température.

Pendant les observations, je n'ai pas pu constater la présence des raies atmosphériques, même en écartant les électrodes au point de produire la rupture de l'arc.

En revisant, en collaboration de M. Depaire, les études spectroscopiques exposées ci-dessus, nous avons reconnu la parfaite exactitude de toutes les observations, tant pour le spectre de flamme calcique que pour le spectre électrique calcique.

Il est indubitable que le spectre de flamme et le spectre électrique du

chlorure calcique sont différents, et qu'à l'aide des moyens et des forces actuellement connus, il est impossible de ramener le spectre de flamme au spectre électrique calcique.

Pour nous assurer de l'immutabilité du spectre électrique du calcium, M. Depaire et moi nous avons eu recours aux courants puissants, employés pour l'étude du spectre électrique du lithium.

Dans ce but, nous avons produit successivement un arc électrique :

1° A l'aide d'une batterie de trente-trois boîtes d'accumulateurs Julien, donnant aux bornes de la lampe 10 ampères et 70 volts ;

2° A l'aide d'un dynamo Gramme et d'un dynamo Siemens *accouplés*. Au lieu d'un régulateur Foucault, nous avons employé un régulateur Gérard, donnant un arc plus fixe que le premier.

Les électrodes en charbon de cornue purifié, enduites d'oxychlorure de calcium, étaient disposées identiquement de la même manière que celle décrite dans l'exposé des recherches sur l'arc électrique lithique.

L'un de nous s'est servi d'abord du spectroscope de M. Duboscq, identique à celui employé par M. Lecoq de Boisbaudran; ensuite du spectroscope de M. Hilger, à deux demi-prismes et lentilles de *quartz;* l'autre a employé le nouveau spectroscope à vision directe de MM. Liveing et Dewar, avec prismes de flint.

Après avoir mis les électrodes en contact et avoir établi le courant par la fusion, au chalumeau aérhydrique, de l'oxychlorure, nous avons constaté, tant avec le courant des accumulateurs, dont l'arc était de *neuf* millimètres de longueur sur *huit* millimètres de diamètre, qu'avec le courant des dynamos *accouplés,* dont l'arc était de *deux centimètres et demi* de longueur sur *huit* millimètres de diamètre, des espaces spectraux identiques à ceux observés avec le courant produit par les trente éléments de Bunsen; c'est-à-dire que l'analyse prismatique de l'illumination intense produite lors du contact des électrodes entourées de chlorure, a donné naissance à un spectre continu sur lequel s'est détaché un spectre calcique tellement diffus

qu'il est impossible de le démêler, et que l'analyse de l'arc proprement dit a permis d'apercevoir un spectre continu, sur lequel se sont détachés à la fois le spectre calcique de la décharge électrique et le spectre carboné tel qu'on le voit dans l'arc jaillissant entre des électrodes de carbone pur. Dans l'un et l'autre cas, les raies rouges sont diffuses, mais incomparablement moins dans le spectre de l'arc que dans le spectre observé lors du courant; on finirait probablement par résoudre complètement les raies diffuses en raies fines, tout en observant avec les mêmes analyseurs.

La raie sodique D a paru *constamment,* dans le spectre du chlorure, au moment du jaillissement de l'arc; mais, au bout de quelques instants, cette raie a diminué d'intensité pour n'apparaître ensuite que dans l'état où on la voit dans l'arc jaillissant dans le même air, avec les mêmes électrodes préalablement chauffées à blanc.

Dans l'arc calcique produit par les deux dynamos accouplés et dont la longueur était de 2 1/2 centimètres, nous avons constaté la coloration bleue du fuseau, l'illumination blanche de la base de l'enveloppe de celui-ci et la coloration d'un brun-chocolat de la moitié supérieure de l'enveloppe du fuseau. Quoi qu'il en soit de la rapidité avec laquelle le chlorure de calcium enlève du sodium au milieu dans lequel on le produit ou on le conserve, il n'y a aucun rapport entre les spectres lumineux sodique, potassique, lithique et le spectre de flamme de l'oxyde et du chlorure calcique, et le spectre électrique de ce dernier chlorure.

Par une élévation de température, on ne peut pas ramener le spectre de flamme au spectre électrique, et réciproquement. Pour les conditions dans lesquelles mes recherches ont été faites, ces deux spectres sont immutables l'un dans l'autre; ils sont spécifiques et au même degré, dans les mêmes conditions que les spectres du sodium, du potassium et du lithium.

CHAPITRE VII.

Recherches chimiques sur le carbonate, l'azotate et le chlorure de strontium.

Le baryum, le calcium et le strontium sont intimement associés tant à l'état de carbonate que de sulfate. Le sodium est accidentel, ainsi que le silicium, le fer et le manganèse que l'on rencontre dans les sulfate et carbonate de strontium natifs. Après d'assez longs tâtonnements, j'ai procédé, ainsi que je vais le dire, à la préparation du carbonate de strontium privé de matières étrangères que j'ai employé ensuite à l'étude du spectre du strontium, ainsi qu'à la production de l'azotate et du chlorure de ce métal.

J'ai pris comme matière première du chlorure de strontium que j'avais au préalable privé de fer et de manganèse, à l'aide d'une solution de sulfure de strontium, et qui avait subi ensuite cinq cristallisations successives, en écartant chaque fois l'eau mère, mais renfermant encore du baryum, du calcium, du sodium et de la silice.

Le chlorure cristallisé fut arrosé, dans la cucurbite d'une cornue de platine surmontée de son chapiteau, d'une solution de chlorure d'ammonium pur, séché et chauffé ensuite jusqu'à volatilisation de la majeure partie du sel ammoniac ajouté. Le résidu fut repris par de l'eau froide et la solution fut filtrée pour séparer la silice devenue insoluble. Le liquide limpide fut évaporé jusqu'à se prendre en masse, et le résidu mouillé de nouveau par une solution saturée de chlorure d'ammonium. Le tout fut séché à basse température, et le résidu fut chauffé encore au point d'émettre d'abondantes vapeurs de sel ammoniac. Le chlorure fut redissous dans l'eau froide, et la solution, quoique paraissant limpide, fut filtrée encore. Enfin on renouvela une troisième fois le traitement au sel ammoniac pour être certain d'avoir éliminé complètement la silice.

La solution de chlorure provenant de ce troisième traitement fut, après

filtration au travers du papier purifié, additionnée de cinq fois son volume d'eau pure et versée dans de l'eau acidulée par 5 p. c. de son volume d'acide sulfurique pur. Les sulfates de baryum, de calcium et de strontium, produits dans un liquide très dilué, étaient floconneux. Après six heures de repos dans un vase de platine, le liquide limpide surnageant fut décanté et remplacé par de l'eau pure, et l'on procéda au lavage jusqu'à ce que l'eau de décantation ne rougît plus le papier bleu de tournesol.

La masse des sulfates, contenue dans le vase de platine, a été mise ensuite en digestion, *à froid,* pendant *seize heures,* avec un excès de solution de carbonate ammoniacal d'ammonium, en ayant soin d'agiter, de temps à autre, les matières en présence ; on a procédé alors au lavage par décantation de la masse insoluble, et on a poussé le lavage jusqu'à ce que l'eau décantée fût sans action sur le papier rouge de tournesol.

D'après ce qui est généralement admis, tout le baryum contenu dans le chlorure de strontium employé doit exister dans la masse insoluble à l'état de sulfate, tandis que les sulfates de strontium et de calcium doivent être transformés en carbonate. Pour vérifier l'exactitude de ces faits, j'ai prélevé environ le dixième de la masse, et, après l'avoir suspendu dans de l'eau, j'ai ajouté goutte à goutte de l'acide chlorhydrique en prenant la précaution de ne pas attaquer tout le carbonate mêlé au sulfate de baryum. La solution de chlorure était trouble et ne passait pas limpide au travers du filtre. J'ai été obligé de l'abandonner à l'éclaircissement spontané, ce qui a été long à se réaliser. Lorsque le but a été atteint, on a filtré le liquide qui avait déposé du carbonate tenu en dissolution par l'anhydride carbonique, et on l'a versé de nouveau dans de l'eau acidulée par de l'acide sulfurique. Le sulfate produit, soigneusement lavé par décantation, a été traité à froid par un excès de solution de carbonate ammoniacal d'ammonium. Après douze heures d'attaque, l'eau mère, quoique trouble, a été décantée, et l'on a procédé au lavage jusqu'à ce que l'eau de décantation, toujours légèrement trouble, fût absolument sans action sur le papier rouge

de tournesol. J'ai suspendu ensuite le carbonate dans l'eau et j'ai ajouté petit à petit de l'acide azotique pur, jusqu'à ce que la presque totalité de la masse fût dissoute. La solution d'azotate, trouble par le carbonate en suspension, fut abandonnée à l'éclaircissement spontané, et le liquide fut décanté et filtré. J'ai attaqué ensuite à l'eau, très faiblement acidulée par de l'acide azotique, le restant du carbonate, et *il s'y est dissous en produisant un liquide limpide.*

Ainsi, le baryum existe exclusivement à l'état de sulfate dans le résidu de l'attaque *à froid* d'un mélange des sulfates de baryum, de calcium et de strontium par le carbonate biammonique. En ayant soin de ne pas attaquer tout le carbonate contenu dans ce mélange, on est certain de ne pas dissoudre du sulfate de baryum.

Après avoir reconnu ce fait, j'ai transformé à froid, en azotate, la masse des carbonates de strontium et de calcium restée dans le vase de platine, en ayant la précaution de laisser au moins le dixième des carbonates inattaqué. La solution obtenue était fort trouble et n'a pas passé limpide au travers du filtre. Elle fut donc abandonnée à l'éclaircissement spontané et filtrée ensuite, ce qui ne s'est réalisé que lentement. J'ai ajouté au liquide limpide la solution d'azotate de strontium obtenue en premier lieu, et j'ai évaporé le tout à l'ébullition jusqu'à siccité complète dans la cucurbite de la cornue de platine recouverte de son chapiteau.

L'azotate séché était en petits cristaux. J'ai traité à froid d'abord, à l'ébullition ensuite, la masse par de l'alcool anhydre; j'ai renouvelé le traitement tant qu'il s'est dissous de l'azotate de calcium. J'ai repris ensuite le résidu par de l'eau pure; la solution, n'étant pas limpide, a été filtrée. Elle a laissé un très faible précipité blanc formé en entier par un mélange de carbonate de strontium et de calcium, qui a été écarté. La solution a été de nouveau évaporée jusqu'à siccité, et l'azotate en poudre cristalline a été traité à l'ébullition par de l'alcool anhydre. Il a fallu renouveler à *sept reprises* la dissolution dans l'eau, l'évaporation à siccité et le traitement à

l'alcool anhydre bouillant pour enlever complètement les traces d'azotate de calcium, retenu opiniâtrément par l'azotate de strontium. Avant d'en avoir fait l'expérience, je ne me faisais aucune idée de la difficulté que j'éprouverais à éloigner absolument le calcium. Je n'ai considéré comme complète l'élimination du calcium que lorsque le résidu de l'évaporation à *siccité* de la solution aqueuse d'azotate de strontium, traité directement par de l'alcool anhydre bouillant, eut fourni une solution alcoolique de ce sel; il m'a été impossible de constater la présence du calcium dans cette solution. Pour faire l'essai, j'ai évaporé à siccité 100 centimètres cubes de la solution alcoolique saturée à l'ébullition, et j'ai cherché le calcium dans le très faible résidu. A cet effet, j'ai traité celui-ci d'abord par un mélange à volumes égaux d'alcool et d'éther anhydres, et, après l'avoir ainsi épuisé, j'ai évaporé le liquide dans le platine, puis soumis au dard oxhydrique les traces laissées par l'évaporation du liquide et le résidu épuisé pour constater le spectre du dard.

Je ne crains pas de dire que la séparation complète du strontium et du calcium à l'état d'azotate constitue l'opération la plus difficile à exécuter que je connaisse. Du reste, j'ai tenu à contrôler l'état de pureté de l'azotate, ainsi que je le dirai plus loin.

L'azotate de strontium privé de sel de calcium par l'alcool bouillant contient notablement de sodium qu'on ne parvient à éliminer qu'en transformant le strontium en carbonate. Mais l'azotate se prête mal à la préparation du carbonate. Lorsque ce sel provient de l'azotate, il est toujours plus ou moins grenu, comme c'est le cas du sulfate de baryum, qui retient de l'azotate, quelque prolongés qu'aient été les lavages, et si, à l'état grenu, le carbonate de strontium se lave facilement, en revanche il retient opiniâtrément le sodium.

J'ai donc commencé par transformer l'azotate en carbonate tel quel, en versant la solution diluée de ce sel dans un excès de solution de carbonate ammoniacal d'ammonium, et après un lavage aussi complet que possible

du carbonate grenu, je l'ai repris par de l'acide chlorhydrique dilué.

Voulant m'assurer si ce chlorure de strontium était absolument privé de calcium, j'ai évaporé à *siccité,* dans la cornue de platine, toute la solution, et j'ai traité le résidu déshydraté, qui était en poudre cristalline, à cinq reprises par de l'alcool anhydre bouillant, lui appliquant ainsi le mode de séparation du calcium institué par M. Bunsen. J'ai cherché avec les soins nécessaires le calcium, d'une part, dans le chlorure déposé par le refroidissement de l'alcool bouillant décanté, et d'autre part, dans le résidu de l'évaporation de cet alcool, après le dépôt de chlorure. J'ai été impuissant à constater, à l'aide de l'analyse prismatique du dard oxhydrique lancé sur ces chlorures, trace du spectre calcique et notamment de sa raie *verte,* qui ne fait jamais défaut lorsque le chlorure de strontium contient une quantité pondérable de calcium.

Après avoir constaté ce résultat négatif, j'ai repris tout le chlorure de strontium par de l'eau et j'ai versé la solution diluée dans un excès de solution de carbonate ammoniacal d'ammonium. Produit dans ces conditions, le carbonate de strontium est d'une ténuité extrême; il rend l'eau laiteuse. J'ai été obligé d'abandonner, à l'abri de l'air, le liquide à l'éclaircissement spontané, qui a été fort lent à se faire.

J'ai procédé par décantation au lavage du carbonate, ce qui a exigé trois mois pour être terminé en opérant sur environ 200 grammes de carbonate. Je ne me suis arrêté que lorsque l'eau décantée eut cessé de troubler une solution diluée d'azotate acide d'argent.

Sous cet état, le carbonate de strontium introduit au bout d'une boucle en platine dans la flamme d'un brûleur de Bunsen, lui communique une coloration jaune très intense et fournit fort longtemps le spectre sodique.

On ne peut pas recourir à des dissolutions dans l'acide chlorhydrique, et quant à des précipitations successives par le carbonate ammoniacal d'ammonium, des années ne suffiraient pas pour l'élimination de tout le sodium susceptible d'être enlevé ainsi. Du reste, en opérant de cette

manière, on serait exposé à amener par l'air autant de sodium que le traitement institué pourrait en éliminer du carbonate. J'ai donc eu recours à la méthode qui réussit si bien pour priver de sodium les carbonates de lithium et de calcium précipités dans des conditions identiques, c'est-à-dire à l'attaque du carbonate de strontium par de l'eau chargée d'anhydride carbonique. A cet effet, j'ai suspendu le carbonate dans 4 litres d'eau pure, au travers de laquelle on avait fait passer lentement de l'anhydride carbonique jusqu'à refus. Après une nuit de repos, le liquide, encore trouble, a été décanté dans un vase de platine et remplacé par un volume égal d'eau pure. On a fait passer de nouveau pendant vingt-quatre heures de l'anhydride carbonique. On a répété ces opérations à cinq reprises différentes; puis on a tenu le carbonate en suspension dans de l'eau en ébullition, tant que le liquide reposé communiqua à la flamme le moindre caractère sodique.

Les liquides chargés de carbonate de strontium dans l'anhydride carbonique furent séparément soumis à l'ébullition dans le platine, pour déterminer le dépôt du carbonate par le dégagement de l'anhydride. Après l'ébullition, l'eau des trois premiers traitements, évaporée convenablement, a coloré sensiblement la flamme en jaune; l'eau mère du quatrième et du cinquième traitement n'a plus communiqué à la flamme le caractère sodique. Le carbonate de strontium déposé, par suite de l'élimination de l'anhydride carbonique introduit dans la flamme, lui a imprimé le caractère sodique pour tous, mais d'une manière de moins en moins prononcée, du premier jusqu'au cinquième dépôt. Dans le troisième dépôt, la quantité de sodium était assez réduite pour que, chauffée dans le dard oxhydrique, on pût obtenir de l'oxyde de strontium dépouillé complètement de sodium, ce qu'il m'a été impossible de réaliser avec les deux premiers dépôts.

La masse de carbonate de strontium épuisée de sodium par l'eau chargée d'anhydride carbonique, et ensuite par de l'*eau bouillante,* portée dans la flamme au bout d'une boucle en platine, lui a communiqué le caractère

sodique d'une manière très fugitive et pas plus fortement que du platine qui a été abandonné une heure à l'air, sous une cloche, après avoir été rougi.

Après en avoir fait l'essai, la masse de carbonate a été séchée dans le vase de platine, à l'abri des poussières de l'atmosphère; elle a été conservée ensuite, sous une cloche, dans un vase de platine couvert. Après quelques semaines de conservation, le carbonate a communiqué à la flamme le caractère sodique, *comme s'il n'avait jamais été purifié!*

J'ai transformé en azotate solide une petite quantité de carbonate privé de sodium au dard oxhydrique, et j'ai mêlé une partie de ce sel à deux parties du même carbonate, privé préalablement, au chalumeau oxhydrique, de tout caractère sodique. Ce mélange, placé en tas conique, sur un lit d'oxyde de strontium pur, m'a servi à étudier le spectre lumineux de l'oxyde *cohérent* de strontium, d'un maniement beaucoup plus facile que l'oxyde qui provient de la dissociation du carbonate seul, sous l'influence du dard oxhydrique.

J'ai produit du chlorure de strontium à l'aide de l'oxyde du carbonate et du chlorure d'ammonium pur. A cet effet, après avoir rougi au blanc un petit creuset de platine pur, j'ai déposé au fond du creuset un lit de chlorure d'ammonium pur, *formé dans le platine,* et j'ai versé par-dessus un mélange d'oxyde de strontium et du même chlorure d'ammonium. J'ai couvert le creuset et je l'ai enfermé dans un second creuset de platine également couvert; on a chauffé ensuite lentement le système, et enfin assez fortement pour faire cesser tout dégagement du chlorure d'ammonium employé en grand excès; toutefois, la chaleur n'a pas été assez élevée pour fondre le chlorure.

Porté immédiatement après sa production dans la flamme d'un brûleur de Bunsen, ou sous le dard oxhydrique, le chlorure a communiqué à ces flammes le caractère sodique, mais d'une manière très faible. Toutefois, la raie sodique n'a complètement disparu que lorsque le chlorure se fut

transformé presque entièrement en oxychlorure très basique. Quoique le spectre sodique se soit montré, il y a cependant une différence fondamentale entre la manière de se comporter du chlorure de strontium très peu hygrométrique, et les chlorures de lithium et de calcium, qui, immédiatement après leur préparation, fournissent des indices persistants et intenses de la présence du sodium.

Ayant rencontré des difficultés extrêmes à préparer des composés de strontium ne fournissant, à l'analyse prismatique, aucune trace des raies calciques, et notamment de la raie verte du calcium, je me suis adressé, par personne interposée, à ceux qui préparent des métaux et des sels pour l'usage de la spectroscopie. Je dois avouer que, sans exception aucune, tout le chlorure de strontium qui m'a été fourni ainsi renfermait du calcium que je suis parvenu à en séparer analytiquement. Je fais cette déclaration, non pour accuser les fabricants de produits chimiques, mais pour excuser les erreurs dans lesquelles sont exposés à tomber ceux qui sont obligés d'emprunter au commerce les agents chimiques qu'ils ne sauraient préparer eux-mêmes ou dont ils ne pourraient constater analytiquement la pureté absolue.

CHAPITRE VIII.

Caractères imprimés aux flammes et à l'étincelle, à la décharge et à l'arc électriques par les composés du strontium.

Spectres lumineux du strontium. — Dans ces recherches, j'ai eu pour but de m'assurer si l'on peut se procurer un composé de strontium qui, répandu à la température la plus élevée possible dans une flamme ou dans l'étincelle, la décharge ou l'arc électrique, ne fournit pas à l'analyse prismatique des indices certains du spectre du sodium, du potassium, du lithium, du calcium et du baryum.

Pour obtenir de l'oxyde de strontium, je suis parti du carbonate purifié, ainsi qu'il est dit dans la notice précédente. Je crois devoir prévenir ceux qui seraient tentés de reprendre ce sujet qu'ils rencontreront des difficultés extrêmes pour se procurer du carbonate de strontium privé complètement de carbonate de calcium. Du reste, les variations constatées par mon illustre maître Dumas lors de ses travaux sur le poids atomique du strontium, démontrent avec certitude combien est extrême la difficulté de séparer absolument le baryum et le calcium que l'on rencontre si intimement associés aux chlorure, azotate et carbonate de strontium. La nécessité d'opérer une séparation absolue est d'autant plus grande que, dans des *conditions données,* le spectre de flamme du strontium présente des *raies vertes* qui peuvent faire croire à l'existence soit du calcium, soit du baryum dans le composé soumis à l'essai.

La réduction du carbonate en hydroxyde de strontium a été effectuée de la même manière et dans les mêmes conditions que celle du carbonate en oxyde de calcium. La décarbonatation, quoique plus lente, s'effectue toutefois si l'on a soin de l'opérer à l'aide d'un dard oxhydrique avec excès d'hydrogène, et de chauffer avec la partie du dard où la température est suffisante pour fondre le platine.

En agissant ainsi, lors même qu'on ait pris toutes les précautions possibles pour soustraire le carbonate de strontium le mieux purifié aux poussières sodiques de l'air, dès que sa température est portée au rouge, le dard oxhydrique se colore en *jaune* et la raie sodique apparaît avec une intensité très grande, lorsque le carbonate a eu longtemps le contact de l'air. Cependant, avec une attention et des soins persévérants, on parvient, après un temps de chauffe variable, mais compris entre *quinze* et *vingt* minutes, et après avoir volatilisé la moitié au moins de l'hydroxyde produit, à éliminer le sodium au point de ne plus découvrir dans le dard, par l'analyse prismatique, que des traces très fugitives de la raie sodique.

J'ai fait un grand nombre d'essais dans le but de m'assurer si on peut

voir le spectre du strontium sans la raie sodique, et il ne m'a été donné que *deux fois* de l'apercevoir ainsi. J'ai eu cette chance en opérant dans de l'air pur, ou plutôt lorsque l'analyse prismatique du dard oxhydrique ne me donnait aucun indice de la raie sodique, et que pour maintenir à l'air sa pureté relative, j'avais eu la précaution d'effectuer l'avant-veille la décarbonatation et l'élimination du sodium de l'hydroxyde de strontium que je voulais soumettre à l'expérimentation et que la veille j'avais fait laver à grande eau le sol et les bancs de la salle.

Je crois devoir ajouter que l'élimination du sodium au point de ne plus fournir la raie sodique d'une manière plus forte qu'elle apparaît généralement dans le dard oxhydrique lancé dans l'air, est une opération délicate à exécuter, et qu'on n'y réussit souvent qu'en perçant par fusion la plaque concave en platine sur laquelle se répand l'hydroxyde fondu.

Quoi qu'il en soit de cette difficulté, en réunissant en tas conique sur une autre feuille de platine concave et rougie à blanc l'hydroxyde aussi privé que possible de sodium et en fondant dans l'hydrogène porté à l'incandescence tout le tas pour éliminer le plus possible le sodium, il arrive un instant où l'on aperçoit le spectre splendide du strontium sans trace de raie sodique, si l'air ne donne pas au même moment ce dernier spectre; au cas contraire, la raie sodique se voit dans le spectre du strontium à peu près de la même manière que dans le dard oxhydrique lancé dans l'air. Lorsqu'on a la chance d'avoir de l'air pur, ce qui, je le répète, ne m'est arrivé que deux fois pendant les six mois qu'a duré en dernier lieu mon travail sur le strontium, l'observation attentive m'a permis de constater des alternances dans l'apparition et la disparition de la raie sodique.

Si, après avoir privé de sodium, par le dard oxhydrique, les couches superficielles de l'hydroxyde de strontium fondu, on vient à les volatiliser et à entamer ensuite les couches plus profondes, on voit apparaître de nouveau la raie sodique pour disparaître encore. J'ai pu, un jour, produire

ces alternances qui se font par degré insensible d'intensité, en volatilisant au dard oxycarbohydrique plusieurs grammes d'hydroxyde de strontium pur.

Cet hydroxyde privé de sodium, abandonné sous une cloche pendant douze heures à l'air, et porté ensuite sous le dard oxhydrique, laisse apercevoir le spectre sodique absolument comme le platine, l'argent, l'oxyde de lithium et l'oxyde de calcium qui ont eu le contact de l'air.

Le dard du chalumeau oxhydrique prend une coloration d'un *rouge pourpre très foncé* en passant sur l'hydroxyde pur fondu. A la température voisine de la fusion de l'iridium, la couleur pourpre est remplacée par une illumination d'un *bleu plus foncé* que celle de l'hydrogène porté à l'incandescence.

De sorte qu'en introduisant, à l'aide d'un petit cône de charbon de cornue, de l'hydroxyde dans le *cône interne* du dard oxhydrique, on aperçoit une illumination d'un *bleu intense* au point d'immersion et une *coloration pourpre* dans le restant du dard.

L'hydroxyde fondu et surtout sa vapeur attaquent sensiblement le platine en le noircissant. Sa vapeur rend l'air caustique pour la respiration, mais moins que la vapeur d'oxyde de calcium. Par le repos, l'air se dépouille plus rapidement du strontium que du calcium et du lithium répandus. Lors même que j'y avais jeté des torrents d'oxyde de strontium, ce qui a été souvent le cas, trois ou quatre heures après, il m'était impossible de trouver dans la flamme du dard oxhydrique la moindre trace du spectre du strontium. Il est nécessaire de laisser l'air au repos pendant au moins dix-huit heures, pour ne plus pouvoir y constater la présence du calcium et du lithium qui y ont été abondamment volatilisés, comme j'ai été obligé de le faire lors de mes investigations. La dissémination de l'oxyde lithique est telle que, plusieurs heures après la fin de mes opérations, les flammes des brûleurs fonctionnant dans une place adjacente à la salle où je travaillais, présentaient encore une coloration lithique très prononcée.

Spectre de flamme du strontium. — J'arrive au spectre de flamme du strontium. Dans son remarquable livre sur l'analyse spectrale, M. Roscoe a donné du spectre du chlorure de strontium, déterminé par MM. Bunsen et Kirchhoff, une image tellement exacte qu'elle ne saurait être dépassée par aucune description. Observé dans la flamme de l'hydrogène ou du gaz de l'éclairage, ce spectre se compose d'un espace obscur sillonné par six bandes rouges, une bande orangée, toutes nettement séparées si la fente du collimateur est suffisamment rétrécie, et *une* raie bleue.

L'oxyde ou l'hydroxyde de strontium répandu dans le dard oxhydrique ou oxycarbohydrique, à une température inférieure à celle du point de fusion du platine, produit un spectre identique à celui décrit ci-dessus. Mais en opérant l'analyse prismatique du dard chauffé près du point de fusion du platine, on constate, en rétrécissant convenablement la fente du collimateur, que les six bandes rouges et la bande orangée se transforment en raies dont toutefois *les contours restent diffus et nébuleux,* c'est-à-dire qu'elles manquent de la netteté qu'on observe pour la raie bleue et surtout pour les raies produites à l'aide de l'étincelle électrique chargée de chlorure anhydre ou hydraté de strontium. Le spectre de bandes délimitées conserve toujours quelque chose de spécifique.

On peut volatiliser complètement dans le dard oxhydrique ou oxycarbohydrique tout l'oxyde ou l'hydroxyde de strontium pur soumis à l'essai sans observer l'apparition d'autres raies dans l'espace spectral *obscur,* en prenant la précaution de ne soumettre à l'analyse prismatique que la partie du dard saturé de strontium où l'hydrogène n'est pas porté à l'incandescence, et qui partant est dépourvue de spectre continu.

Lorsque l'observation s'effectue sur une partie plus rapprochée du cône interne, et à plus forte raison sur le cône interne lui-même, du dard saturé de strontium, l'espace spectral se modifie : on constate alors avec le gaz oxhydrique une bande obscure de A près de D, sillonnée par les sept bandes rouges et une forte raie orangée diffuse, et une illumination verte

de D à F. Cette illumination laisse apercevoir *trois* et quelquefois *quatre* raies *vertes*. Il en est de même en se servant du dard oxycarbohydrique. La teinte de ces raies *vertes* est tout autre que celle des raies du calcium ou du baryum, et est identique à la teinte des raies vertes du spectre fourni par l'analyse prismatique du cône interne lumineux du gaz oxycarbohydrique lui-même, que j'ai décrit dans l'introduction de ce mémoire.

Quels qu'aient été mes efforts pour apercevoir les deux raies d'un bleu violacé $136^{d}5$ et $150^{d}5$ du micromètre du spectroscope de M. Bunsen pour le spectre du chlorure dans l'étincelle, je ne suis pas parvenu à les retrouver. J'ai constaté, au contraire, que l'introduction de l'hydroxyde de strontium dans le cône interne lumineux du dard *oxycarbohydrique* éteint immédiatement les deux bandes bleues et la raie bleue que l'analyse prismatique de ce cône oxycarbohydrique permet d'observer. Dans ce cas, l'espace spectral se compose de six raies rouges et une raie très forte orangée, diffuses, sur fond obscur et propres au strontium; de deux bandes vertes sur fond lumineux, formées de trois et quelquefois quatre raies fines dégradées de gauche à droite, et enfin de la raie bleue du strontium sur *fond obscur*.

Dans le but de m'assurer, d'une part, si les raies vertes constatées appartiennent réellement au spectre de flamme de l'hydroxyde de strontium, et, d'autre part, si l'absence de deux nouvelles raies d'un bleu violacé 136.5 et 150.5 signalées par M. Bunsen dans le spectre de l'étincelle doivent être attribuées à la méthode d'investigation employée par moi, c'est-à-dire *au dard oxhydrique,* ou à une différence de produit, j'ai pris le parti d'étudier le spectre du chlorure de strontium tant dans le dard oxhydrique et dans le dard oxycarbonique que dans l'étincelle, la décharge et l'arc électriques.

Le dard oxhydrique où l'hydrogène n'est pas rendu incandescent, lancé sur du chlorure de strontium, fournit, par l'analyse prismatique, un spectre identique à celui qu'on observe dans l'hydrogène ou dans la flamme de la lampe de Bunsen brûlant dans l'air. En rétrécissant convenablement la

fente du collimateur, les bandes prennent la forme de raies à bords très diffus et nébuleux. On remarque, pour les bandes ou pour les raies, le même mouvement ondulatoire que celui que l'on constate avec le chlorure de calcium chauffé dans les mêmes conditions. Ce mouvement ondulatoire dure tant que le chlorure n'est pas complètement dissocié.

Le chlorure de strontium *anhydre* introduit, à l'aide d'un petit cône de charbon de cornue purifié, dans le dard oxhydrique où le rhodium et l'iridium sont en pleine fusion, produit une flamme *blanche au centre, bleue au milieu,* et *rouge foncé à la périphérie,* dans laquelle l'analyse prismatique laisse apercevoir les *six* bandes rouges presque confondues en une seule. Ces bandes n'apparaissent sous forme de raies à bords très diffus, qu'après la dissociation du chlorure et sa transformation en hydroxyde ou oxychlorure de strontium.

En même temps qu'on voit les bandes rouges confondues, on constate la forte bande orangée parfaitement séparée et *trois* ou *quatre* raies vertes dégradées de droite à gauche, et *une seule raie bleue. Tous mes efforts pour faire* APPARAÎTRE *ou du moins pour* APERCEVOIR *au même moment les deux raies d'un bleu violacé pâle, signalées par M. Bunsen pour le spectre électrique, ont été infructueux.*

Il n'en est pas de même des essais exécutés par l'analyse prismatique de l'étincelle ou de la décharge d'une bobine d'induction sans ou avec condensateur, chargée de chlorure ou d'hydroxyde provenant de sa dissociation. Pour ces recherches, je me suis servi successivement du spectroscope de Steinheil, du grand spectroscope de M. Hilger, muni alternativement de trois ou de six prismes en spath, du spectroscope à deux demi-prismes de quartz construit par M. Hilger pour M. Depaire, et du spectroscope à vision directe que MM. Liveing et Dewar ont bien voulu faire construire pour moi par M. Hilger.

Pour les observations, j'ai employé d'abord des sphéroïdes de platine et ensuite de petits cônes de charbon de cornue purifié, enveloppés soit de

chlorure, soit d'oxychlorure, soit d'hydroxyde de strontium. Ces composés, en se réduisant en vapeur dans l'étincelle d'induction ou dans la décharge, impriment à celles-ci une coloration d'un *bleu foncé* et fournissent à l'analyse prismatique des raies *longues et complètes*. Ayant constaté la variation du nombre et de l'éclat des raies atmosphériques suivant la distance des sphéroïdes *enveloppés*, j'ai remplacé ceux-ci par des sphéroïdes de platine pur fixés à *un demi*-centimètre l'un de l'autre, les bobines donnant des étincelles de *cinq*, de *quinze*, de *quarante-cinq* centimètres.

Après avoir constaté, à cette distance invariable, la *constance*, le *nombre* et la *position* des raies atmosphériques, j'ai mouillé ces sphéroïdes à l'aide d'une boucle en fil de platine enduite d'une pâte assez liquide de chlorure de strontium privé absolument de calcium et de baryum, cristallisé et dissous, ou je les ai enduits simplement d'une solution saturée d'hydroxyde de strontium du chlorure ou du carbonate dissocié au gaz oxhydrique. J'ai constaté ainsi que, *déduction faite des raies atmosphériques*, le spectre de l'étincelle d'induction *faible* ou *forte* et de la décharge, chargée de chlorure ou d'hydroxyde, est identique au spectre du chlorure dans l'étincelle, tel que Bunsen l'a indiqué dans le tableau VI, n° 8, de son mémoire : *Spectral analytische Untersuchungen*, y compris les deux dernières raies d'un bleu violacé pâle inscrites aux n°s 136.5 et 150.25 du micromètre de son spectroscope, et n°s 126.5 et 138.5 du micromètre de mon spectroscope de Steinheil.

L'analyse prismatique de la *décharge* d'une bobine de Ruhmkorff, donnant des étincelles de 45 centimètres de longueur, entre des sphéroïdes de platine ou des cônes de charbon purifié enveloppés de chlorure ou d'hydroxyde de strontium, ou les mêmes sphéroïdes ou cônes mouillés de la solution saturée de ces composés, a permis de reconnaître, avec les nombreuses et inévitables raies atmosphériques, exclusivement les mêmes raies observées avec une étincelle faible ou forte.

Ces investigations m'ont convaincu qu'il n'y a aucun avantage à exa-

gérer la puissance des effets électriques de l'étincelle. Au point de vue du nombre de raies, il n'y a aucune différence entre le spectre du chlorure ou de l'hydroxyde de strontium, d'une étincelle de *cinq,* de *quinze* ou de *quarante-cinq* centimètres, réduite respectivement à *un demi*-centimètre par le rapprochement des sphéroïdes ou des cônes enduits. Seulement, l'intensité lumineuse et la *coloration* des raies et, partant, leur visibilité s'accentuent avec la puissance électrique. La physionomie du spectre strontianique ne varie plus dès l'instant de l'apparition des raies caractéristiques du strontium dans l'étincelle, et la difficulté de l'observation et la fatigue pour les yeux qui en résulte s'accroissent avec l'apparition d'un plus grand nombre de raies atmosphériques.

Dans l'arc électrique produit par *trente éléments de Bunsen du plus grand modèle,* entre les électrodes de carbone pur en contact et enduits de chlorure ou d'hydroxyde fondu, on observe identiquement les mêmes raies que celles constatées dans la décharge, avec cette différence toutefois que, dans le spectre de l'arc strontianique, on n'aperçoit pas les raies atmosphériques qui rendent si difficile et si pénible l'observation du spectre de la décharge.

Bunsen a constaté la *communauté* des bandes et des raies suivantes du spectre de flamme et du spectre électrique :

Spectre de flamme.		Spectre électrique.	
Bunsen.	Stas.	Bunsen.	Stas.
36 à 37	37 à 38	36 à 37	36 à 38
39	40	39	40
47	47	47	47
105.5	98.5	105.5	98.5

J'ai reconnu la *communauté* des mêmes bandes et des mêmes raies. Je me suis assuré, de plus, qu'au delà du point de fusion du platine, l'hydroxyde du carbonate et du chlorure de strontium présente, dans le spectre de flamme, trois et quelquefois quatre raies vertes *communes au spectre du*

chlorure et de l'hydroxyde dans l'étincelle et dans l'arc. Ces raies vertes manquent absolument au spectre de flamme dans laquelle l'hydrogène n'est pas porté à l'incandescence.

La *forte* bande 31 à 34 du micromètre du spectroscope de Bunsen du spectre de flamme n'a apparu dans mes recherches qu'à l'état rudimentaire dans le spectre électrique, quel qu'ait été le degré d'intensité de l'étincelle ou de l'arc, et inversement il m'a été impossible de provoquer dans le spectre du dard oxhydrique l'apparition de la raie 89.75 que Bunsen indique dans le spectre de l'étincelle, et que j'ai constamment retrouvée dans ce même spectre tant avec le chlorure qu'avec l'hydroxyde de strontium à la division 85 de l'échelle du micromètre de mon spectroscope de Steinheil.

Le spectre de flamme du strontium est fonction de la température. Sa physionomie est différente dans l'hydrogène brûlant dans l'air et dans l'hydrogène porté à la plus vive incandescence. L'un et l'autre de ces spectres sont typiques, mais peuvent être ramenés l'un à l'autre par le changement de condition de la température.

J'ai complètement échoué dans tous les efforts que j'ai faits pour amener l'un ou l'autre au spectre électrique. Le spectre de flamme, incomplet ou complété, conserve, quoi qu'on fasse, son facies propre. Certaines bandes qui le constituent peuvent bien être réduites à un état voisin de raies, mais les bords de ces raies restent diffus et nébuleux : la bande orangée résiste le plus fortement.

Le spectre électrique du chlorure et de l'hydroxyde de strontium présente des raies communes avec le spectre de flamme des mêmes corps. Ce spectre est immutable et, partant, irréductible soit à l'un, soit à l'autre spectre de flamme du strontium.

Mes recherches tendent à prouver l'existence de trois types distincts du spectre du strontium. Le second type du spectre de flamme se montre comme un acheminement vers le spectre de l'étincelle et de l'arc; mais

mes efforts ont été impuissants pour réaliser cette transformation. Jusqu'à preuve du contraire, je dois considérer comme différents les spectres de flamme et le spectre électrique du strontium.

Je ne suis pas parvenu à me procurer du chlorure de strontium qui, introduit dans l'étincelle, ne donne aucune trace de raie sodique; mais l'hydroxyde provenant de la dissociation, porté immédiatement après sa production dans l'étincelle ou dans l'arc électrique, fournit un spectre dans lequel la raie sodique n'apparaît pas plus fortement que dans l'étincelle ou l'arc éclatant dans le même air.

En procédant, en collaboration avec M. Depaire, à la revision de mes études spectroscopiques sur le chlorure et l'hydroxyde de strontium, il a été reconnu avec certitude qu'en soumettant à l'analyse prismatique les radiations émanées du cône interne d'un dard oxycarbohydrique dans lequel on avait introduit du chlorure ou de l'hydroxyde de strontium, on n'aperçoit dans l'espace spectral ni la *deuxième,* ni la *troisième* raie d'un bleu violacé découverte par Bunsen dans le spectre électrique, en se servant d'un spectroscope permettant de voir ces deux raies dans l'étincelle et l'arc saturés de chlorure de strontium.

Nous nous sommes assurés de l'immutabilité du spectre électrique du strontium, en soumettant le chlorure et l'hydroxyde de ce métal aux mêmes courants que ceux qui nous ont servi pour l'étude du spectre de l'arc lithique et calcique, et en employant les mêmes spectroscopes. En effet, nous avons eu recours au courant produit par la batterie de trente-trois boîtes d'accumulateurs Julien et au courant du dynamo Gramme et du dynamo Siemens *accouplés,* et en prenant le régulateur Gérard pour y fixer les électrodes en charbon de cornue purifié.

Nous avons constaté ainsi que l'analyse prismatique de l'illumination intense qui se produit lors du contact des électrodes permet d'apercevoir un espace spectral formé d'un spectre continu, sur lequel se détache le spectre du strontium, et que l'analyse prismatique de l'arc fait apparaître

un spectre continu, sur lequel se détachent à la fois le spectre du strontium et le spectre des raies électriques du carbone.

Dans l'un et l'autre cas, le spectre du strontium est identique à celui figuré par Bunsen dans son travail sur le spectre électrique du chlorure de strontium.

Les raies diffuses dans le spectre de l'étincelle non condensée ou condensée, restent diffuses dans le spectre de l'arc si puissant, quoique dans celui-ci elles le soient à un degré moindre. Au moment de l'introduction du chlorure de strontium dans l'arc, on aperçoit la raie sodique. Cette raie diminue rapidement d'intensité et, bien avant la volatilisation de la majeure partie du chlorure, on ne voit pas la raie sodique plus fortement que dans l'arc jaillissant dans l'air, les électrodes étant privées de strontium. On peut donc dire qu'il n'y a aucun rapport entre le spectre sodique et le spectre électrique du strontium.

Il résulte de ce qui précède que les spectres de flamme et le spectre électrique du strontium n'ont aucun rapport avec les spectres lumineux du potassium, du lithium et du calcium, et que le spectre électrique du strontium est immutable dans les conditions dans lesquelles il m'a été possible d'exécuter les recherches.

CHAPITRE IX.

Recherches chimiques sur le sulfate, le sulfure, le chlorure et le carbonate de baryum.

J'ai cherché, à différentes époques, à me procurer du chlorure de baryum pur pour l'employer à la détermination de son rapport proportionnel avec l'argent. Le désaccord entre les résultats constatés pour le chlorure préparé par des méthodes différentes m'a empêché de livrer mes recherches à la publicité. J'ai opéré en 1858 sur du chlorure de baryum obtenu en grand par feu Kuhlmann. J'en ai préparé moi-même avec de la

withérite. J'ai reconnu alors mon impuissance à éliminer d'une manière complète le strontium et le calcium du chlorure de baryum par la voie des cristallisations successives. Je n'ai pas réussi davantage en épuisant le chlorure de baryum par l'alcool bouillant. D'après le conseil de Bunsen, j'ai repris ces recherches en 1863 et en 1866, et j'ai également échoué dans ma tentative d'arriver à des résultats constants, bien entendu dans la limite d'exactitude à laquelle conduit l'emploi des chlorures alcalins. Ayant enfin trouvé la cause de la divergence des résultats obtenus, j'ai tenté de nouveau de me procurer du chlorure pur, mais destiné cette fois à un tout autre but, celui de m'assurer si, par l'action de la chaleur, on parvient à ramener le spectre du baryum au spectre du strontium, du calcium, du sodium ou du lithium.

Dès que j'ai pu appliquer l'analyse prismatique à la recherche de la pureté des composés barytiques, j'ai constaté que le chlorure de baryum obtenu par la voie des cristallisations successives, quelque répétées qu'elles soient, donne indéfiniment le spectre sodique et que le carbonate produit à l'aide de la précipitation de ce chlorure par le carbonate ammoniacal d'ammonium fournit indéfiniment des indices de spectres sodique et calcique. Le fait est qu'en exécutant les opérations dans des vases de verre, j'ai constamment attaqué la substance du verre et introduit de la silice, de la soude et de la chaux dans les produits préparés. Ayant reconnu la cause de l'erreur commise, j'ai pu aller droit au but.

Je suis parti du chlorure de baryum préparé en grand par feu Kuhlmann ou obtenu par moi en dissolvant la withérite dans de l'acide chlorhydrique dilué. J'ai éliminé d'abord, à l'aide d'un petit excès de sulfhydrate de baryum, le fer, le manganèse et le plomb contenus dans le chlorure. Cette séparation est complète en opérant sur une solution maintenue pendant quinze à vingt minutes en ébullition. Après la filtration, le liquide rendu faiblement acide par de l'acide chlorhydrique a été concentré jusqu'à pellicule et ensuite refroidi brusquement. Le chlorure essoré à la trompe

a été soumis à *dix cristallisations,* en écartant chaque fois l'eau mère et essorant à la trompe.

J'ai traité ce chlorure par de l'alcool à 98 centésimaux bouillant et j'ai renouvelé cinq fois ce traitement. J'ai pu constater dans le résidu laissé par la distillation de l'alcool, à côté du baryum, la présence du calcium, du strontium et du sodium. Le chlorure introduit au bout d'une boucle en fils de platine dans la flamme d'un brûleur de Bunsen, lui a communiqué la coloration sodique, et la raie sodique a continué à se montrer tant que le résidu de la décomposition est resté dans la flamme.

Pour éliminer la silice contenue dans le chlorure ainsi traité, j'ai eu recours au moyen que j'ai employé pour me débarrasser de la silice des chlorures de calcium et de strontium, c'est-à-dire à l'action du chlorure d'ammonium à haute température. J'ai donc introduit la masse épuisée par l'alcool dans la cucurbite d'une cornue de platine, et je l'ai arrosée d'une solution de chlorure d'ammonium pur. Après la dessiccation, le mélange a été chauffé au point de chasser la majeure partie du sel ammoniac. Le chlorure a été repris par une quantité d'eau froide suffisante seulement pour le dissoudre, et la solution légèrement trouble a été filtrée pour séparer la silice qu'elle tenait en suspension.

J'ai répété encore à deux reprises le traitement au chlorure d'ammonium, et, à la troisième reprise, le chlorure s'est dissous dans l'eau en donnant un liquide tout à fait limpide et ne laissant trace de silice sur le filtre.

Arrivée à cet état, la solution a été divisée en deux parties A et B.

La partie A, diluée de cinq fois son volume d'eau, a été versée dans son volume d'eau acidulée par une quantité d'acide sulfurique pur suffisante pour précipiter tout le baryum. La partie B, diluée également de cinq fois son volume d'eau, a été versée dans un volume égal de solution diluée de sulfate et de carbonate ammoniacaux d'ammonium, contenue dans un vase de platine couvert et renfermant assez de sulfate pour précipiter tout le baryum.

Le baryum, le calcium et le strontium doivent exister exclusivement à l'état de sulfate dans le précipité de A, tandis que dans le précipité de B le baryum seul peut être à l'état de sulfate, le calcium et le strontium doivent se trouver sous forme de carbonates.

Les sulfates, ayant été produits au sein de liquides très dilués, étaient d'une division extrême et sont restés très longtemps en suspension. Leur lavage, qui a dû s'opérer par décantation, a duré *plusieurs mois*. C'est surtout le lavage du sulfate obtenu au sein du milieu ammoniacal qui a été le plus difficile et le plus long. Il m'a offert cette particularité que l'eau de lavage, devenue complètement limpide, se troublait par l'addition de quelques gouttes d'acide azotique, comme si du sulfate de baryum y existait à l'état dissous, à la faveur du sulfate d'ammonium. Mais, quelle que soit la cause du fait, je l'ai observé constamment pendant les premiers temps du lavage [1].

Dans le faible résidu de l'évaporation des eaux mères et dans les eaux de décantation du précipité tant de A que de B, j'ai constaté la présence du baryum, du calcium, du strontium et du sodium.

Après avoir effectué les lavages, j'ai introduit le sulfate de A dans un grand vase de platine, je l'ai arrosé d'une solution saturée de carbonate ammoniacal d'ammonium et, j'ai abandonné, à l'abri des poussières de l'air, le mélange à lui-même pendant vingt-quatre heures, pour transformer en carbonates le calcium et le strontium qui pouvaient encore s'y trouver.

J'ai délayé le sulfate de B dans son volume apparent d'eau contenant 5 p. c. d'acide chlorhydrique distillé, et j'ai également laissé le tout à lui-même pendant vingt-quatre heures.

Au bout de ce temps, le sulfate de A et le sulfate de B ont été mis en suspension dans de l'eau et les liquides ont été abandonnés à l'éclaircissement spontané. Il a fallu un temps fort long pour atteindre ce résultat, et

[1] Ces recherches ont été exécutées en 1879; depuis cette époque, on a constaté la solubilité du sulfate de baryum précipité dans le sulfate d'ammonium.

toutes les difficultés pour opérer les lavages par décantation se sont reproduites. Je n'ai trouvé d'autre moyen de gagner du temps que d'entraîner, à chaque lavage, une petite partie du sulfate qui avait déjà causé tant de travail.

Après le lavage du précipité de A, je l'ai traité par de l'eau acidulée par de l'acide chlorhydrique, comme je l'avais fait pour le précipité de B, et j'ai procédé ensuite à un nouveau lavage à l'eau pure.

L'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, qui avait séjourné sur les sulfates de baryum de A et de B, contenait du baryum et des traces de calcium, de strontium et notablement de sodium.

J'ai tenu en suspension dans de l'eau bouillante contenue dans un vase de platine, les sulfates de A et de B, et quelque prolongés qu'aient été le temps de contact et le renouvellement de l'eau, l'introduction d'une partie de A et de B dans la flamme d'un brûleur de Bunsen a eu toujours pour effet de colorer primitivement ces flammes en *jaune*. Je dois donc reconnaître que j'ai été impuissant à priver de sodium l'un et l'autre sulfate de baryum, traités avec des soins persévérants, au point de ne plus imprimer à l'instant de contact une coloration jaune à la flamme d'un brûleur de Bunsen ou au dard oxhydrique. Après l'essai suffisamment répété dans de l'air pur, les sulfates ont été séchés, dans les vases de platine qui les contenaient, au bain-marie d'abord, et ensuite à température élevée. Par l'action de la chaleur, ils se sont considérablement contractés, tout en restant d'une blancheur parfaite. On ne peut réaliser ce fait dans le platine qu'en ne mettant jamais le métal en contact avec de l'eau contenant plus de 5 p. c. de son volume d'acide chlorhydrique.

Immédiatement après leur dessiccation, ou après leur conservation sous une cloche remplie d'air pur, maintenu sec par de l'acide sulfurique, les sulfates n'ont pas imprimé à la flamme une coloration jaune plus intense ni plus persistante qu'à l'état humide. Il résulte de ces observations que le sodium est fixé sur le sulfate de baryum d'une manière plus prononcée

encore que sur les carbonates de calcium et de strontium, et à l'égal, *au moins,* du carbonate de lithium. Mais sous l'influence combinée de la chaleur et d'un courant gazeux, on le dépouille de sodium avec autant de facilité que les carbonates de calcium et de strontium, et beaucoup plus rapidement que le carbonate de lithium.

L'un et l'autre sulfate, privés de sodium dans le dard oxhydrique, communiquent à cette flamme la coloration verte, caractéristique des composés barytiques. Chauffés au point de se fondre d'abord et de se solidifier ensuite partiellement par dissociation, ils ont fourni le spectre barytique connu, ainsi que je l'expose dans la notice suivante. Ni à basse température, ni au point de fusion de l'iridium, ils ne m'ont donné trace des raies caractéristiques des spectres calcique, strontianique, lithique, potassique ou sodique.

En 1866, j'ai transformé en sulfure du sulfate de baryum obtenu par les deux moyens que je viens d'exposer. J'ai opéré cette réduction en mêlant les sulfates avec du noir de pétrole pur et en chauffant le mélange dans un creuset de charbon couvert, renfermé dans un creuset de Hesse, rempli de charbon de bois purifié aux acides fluorhydrique et chlorhydrique.

Soit que de la silice et de la soude du foyer aient pénétré dans le creuset pendant la chauffe, soit toute autre cause inconnue, le fait est que l'un et l'autre sulfure ont fourni un spectre barytique, sous le dard oxhydrique avec excès d'hydrogène dans lequel s'est montré *indéfiniment le spectre sodique.*

J'ai eu recours alors à la réduction du sulfate de baryum par l'hydrogène pur. A cet effet, j'ai rempli de sulfate une nacelle de platine, préalablement rougi au dard aérhydrique, contenue dans une grande nacelle de charbon pur. J'ai introduit ce système dans un large tube en porcelaine, chauffé au rouge sombre, lorsque de l'hydrogène pur et sec l'eut traversé pendant quelque temps déjà. Après la réduction, j'ai maintenu le courant d'hydrogène jusqu'au refroidissement complet du tube.

Les sulfures étaient d'un blanc grisâtre, sauf aux points de contact avec

les parois de la nacelle de platine. Sous le dard oxhydrique, avec excès d'hydrogène, ils ont fourni le même spectre barytique que les sulfates dont ils provenaient, et dans lequel le spectre sodique s'est montré pendant quelque temps, mais qui a fini par disparaître complètement.

Malgré l'attaque du platine par le sulfure de baryum, j'ai réduit, dans une feuille de platine pur, transformée en nacelle, une assez grande quantité de sulfate dont j'avais éliminé au dard oxhydrique, autant que possible, tout le sodium. Sans retirer du tube en porcelaine la nacelle contenant le sulfure, j'ai fait passer, à *froid* d'abord, un courant d'acide chlorhydrique pur et sec. Lorsque la majeure partie du sulfure fut transformée ainsi en chlorure, j'ai porté, dans le courant, le tube au rouge sombre, pour être certain d'avoir décomposé en entier le sulfure de baryum.

Le chlorure ainsi produit, porté directement sous le dard oxhydrique, a donné un spectre barytique très intense et très brillant, identique à celui du sulfate et du sulfure, dans lequel le spectre sodique s'est montré d'une manière *très fugitive,* et qui avait disparu bien avant que tout le chlorure fût ramené complètement à l'état d'oxychlorure.

J'ai dissous dans de l'eau une certaine quantité de chlorure ainsi produit dans le platine, pour le transformer en carbonate. Ce sel, obtenu par double décomposition avec des liqueurs étendues, étant très difficile à laver, j'avais espéré, comme effectivement c'est le cas, de réussir plus facilement en faisant passer un courant d'anhydride carbonique dans une solution ammoniacale de chlorure de baryum. A cet effet, j'ai fait dissoudre, par inadvertance, à l'aide d'un tube en *verre ordinaire,* de l'ammoniaque dans la solution étendue de chlorure de baryum contenue dans un vase de platine, et lorsque le liquide répandit une odeur ammoniacale prononcée, j'avais amené un courant d'anhydride carbonique jusqu'à précipitation complète du baryum. Le carbonate produit ainsi est en effet relativement facile à laver; mais après un lavage complet, introduit dans la flamme d'un brû-

leur de Bunsen ou dans le dard du chalumeau oxhydrique, il a fourni *indéfiniment* la raie sodique. Le contact du verre ordinaire avec l'ammoniaque dissoute a suffi pour amener dans le sel une minime quantité de silicate de sodium, mais suffisante toutefois pour rendre interminable l'élimination complète de ce métal. J'ajouterai qu'en s'emparant du silicate de sodium du verre, il fixe également des traces de calcium. J'ai constaté qu'à la température de fusion de l'iridium, l'analyse prismatique du dard oxhydrique donne des indices fugitifs, mais certains, de la raie bleue calcique, qui vient s'ajouter aux spectres barytique et sodique.

J'aurais pu me dispenser de rendre compte de mon erreur; mais j'ai pensé que l'enseignement qu'elle renferme serait utile à ceux qui seront tentés dans la suite de contrôler ces travaux.

J'ai donc été obligé de reprendre la préparation du carbonate de baryum dans le platine, en me passant complètement du verre, ce qui du reste est très facile, car à défaut de tubes en platine pour remplacer les tubes en verre, on peut employer des tubes en caoutchouc lestés au platine, et même en gutta-percha, qui ont séjourné quelque temps dans de l'acide chlorhydrique dilué, comme je l'ai fait antérieurement et depuis. En prenant toutes les précautions possibles pour éviter les poussières de l'air, j'ai donc précipité une solution ammoniacale de chlorure du sulfure par de l'anhydride carbonique. J'ai lavé par décantation avec de l'eau froide d'abord, ensuite par de l'eau bouillante, le carbonate de baryum produit jusqu'à l'élimination complète du chlore.

Immédiatement après la fin du lavage, le carbonate introduit, humide encore, dans la flamme d'un brûleur de Bunsen, lui communique d'une manière très fugitive le caractère sodique; mais à peine porté au rouge vif dans le dard du chalumeau oxhydrique, la raie sodique a disparu pour ne plus réapparaître, même à la température de la fusion de l'iridium.

J'ai traité ce carbonate par de l'eau chargée d'anhydride carbonique, et

je ne suis pas parvenu à diminuer ainsi le faible caractère sodique qu'il imprime momentanément au dard oxhydrique.

Après sa dessiccation dans le platine et une longue conservation sous une cloche à l'abri des poussières de l'air, ce carbonate a fourni un spectre sodique plus prononcé, mais la raie sodique faiblit très rapidement pour laisser exclusivement le spectre barytique, lorsque l'air lui-même ne donne pas, au même moment, des traces du spectre sodique.

CHAPITRE X.

Caractères imprimés aux flammes, à l'étincelle, à la décharge et à l'arc électriques par les composés du baryum.

Spectres lumineux du baryum. — Les composés barytiques communiquent aux flammes incolores, à l'étincelle et à la décharge électriques une teinte d'un jaune verdâtre. La coloration verte est d'autant plus prononcée que les composés sont mieux dépouillés de sodium. L'arc électrique barytifère est *blanc*. L'analyse prismatique des flammes barytifères fait apparaître un spectre à bandes très compliqué. Je n'ai pas cru devoir reculer devant ces difficultés, eu égard au problème que je m'étais posé de rechercher si, par suite de l'élévation de la température des flammes ou de l'intensité des phénomènes électriques, on peut déterminer l'apparition des raies propres au sodium, au potassium, au lithium, au calcium ou au strontium, lorsque initialement les composés barytiques sont dépouillés, par la voie des forces chimiques et physiques, des moindres traces de ces métaux.

Pour l'exécution de ces recherches, j'ai eu recours au sulfate de baryum, obtenu à l'aide de deux procédés différents, au sulfure provenant de ces sulfates, à l'hydroxyde préparé au chalumeau oxhydrique à l'aide du carbonate et du chlorure de baryum du sulfure.

Dans la notice précédente, j'ai exposé en détail les méthodes que j'ai suivies pour me procurer ces composés.

Quelle qu'ait été la provenance du baryum, son spectre, dans le dard oxhydrique, a été identique lorsque j'ai opéré à la température la plus élevée que j'ai pu réaliser.

En partant du *sulfate* préparé par l'un ou l'autre des moyens employés, mais produit dans un milieu privé de *silice* et autant que possible de sodium, comme c'est le cas du chlorure soumis à dix cristallisations successives dans le platine, et chauffé ensuite à plusieurs reprises au rouge sombre dans le platine avec du chlorure d'ammonium et repris chaque fois à l'eau pure, j'ai constaté les faits suivants :

Le sulfate, séché à l'abri des poussières atmosphériques, chauffé sur une feuille de platine privé de sodium, colore à l'instant en *jaune pur* le dard oxhydrique brûlant avec grand excès d'hydrogène. En ménageant convenablement la température de manière à fritter seulement le sulfate et à empêcher sa fusion, on constate qu'au bout de peu de temps la coloration jaune du dard disparaît pour devenir d'un jaune verdâtre pâle d'abord et vert *foncé* ensuite. Après avoir renouvelé suffisamment les couches du sulfate simplement fritté, l'analyse prismatique de la flamme fait voir que la raie sodique diminue constamment d'intensité, pour en venir à l'état observé au même moment dans le dard brûlant dans l'air ambiant.

Avec des soins assidus, on peut amener le sulfate à ne plus donner des indices de la raie sodique avant même qu'on l'ait chauffé assez pour le fondre en petites perles *limpides, transparentes* et *incolores,* qui restent à la surface du sulfate fritté comme de la rosée et qui, par le refroidissement, présentent l'aspect de l'émail blanc.

J'ai effectué, à plusieurs reprises, l'élimination du sodium qui est retenu énergiquement par le sulfate en opérant sur le sel de deux provenances différentes, et j'ai le mieux réussi en procédant, comme je l'ai pratiqué pour le carbonate de strontium l'avant-veille, à la séparation de la presque

totalité du sodium, et en achevant ensuite l'opération dans la salle lavée avec soin et dans un air complètement reposé.

Lorsqu'on est deux pour exécuter ce travail délicat, l'un étant chargé alternativement de provoquer, par l'application convenable du dard, la volatilisation du composé et l'autre de suivre le spectre produit, on arrive bientôt à se faire une conviction qu'il n'y a aucune corrélation entre la raie sodique et les raies jaunes du baryum, malgré la proximité de celles-ci, en se servant d'un spectroscope d'une faible dispersion. Lorsqu'on a eu soin de volatiliser au moins les *deux tiers* du sulfate soumis à l'essai, quelle que soit la température à laquelle on amène le sulfate ou plutôt le produit de sa dissociation, et en employant le spectroscope de M. Duboscq muni de trois prismes, il est impossible de réaliser l'apparition d'une raie en corrélation avec l'*une* ou l'*autre de la double raie sodique empruntée comme repère au spectre solaire.*

Par l'élévation de la température, on ne saurait produire trace de sodium à l'aide du sulfate de baryum.

Il n'y a pas de doute possible à ce sujet. Quant au spectre du sulfate de baryum et du produit de sa dissociation, mes observations ont conduit aux résultats suivants :

Spectre de flamme du sulfate de baryum. — Le sulfate, privé complètement de sodium, chauffé au dard oxhydrique à une température inférieure à celle à laquelle apparaît la raie diffuse d'un bleu verdâtre 82.2 du spectroscope de Steinheil, 90 du spectroscope de Bunsen, fournit un spectre formé exclusivement des bandes rouges, oranges et vertes parfaitement connues par le travail de Bunsen et Kirchhoff. Dès que la température est suffisamment élevée pour faire apparaître la raie bleu verdâtre, les bandes montrent une tendance à mieux se délimiter, mais je ne puis pas dire que je suis parvenu à apercevoir dans le spectre une raie à contours parfaitement nets. Je n'excepte pas la raie bleu verdâtre 82.20 du spectroscope de Steinheil, 90 du spectroscope de Bunsen.

La position des bandes est d'une *fixité remarquable;* j'ai trouvé cette position telle qu'elle a été indiquée par Bunsen, dans son mémoire : *Spectral-analytische Untersuchungen,* pour le spectre de flamme du chlorure de baryum, bien entendu dans la limite d'exactitude de mesure du 0.50 de division du micromètre.

En élevant la température au point de colorer la flamme oxhydrique complètement en bleu par l'incandescence de l'hydrogène, la physionomie du spectre change : il acquiert le plus vif éclat. Les bandes 59.75 à 61.80, 85.2 du spectroscope de Steinheil, 61 à 63 et 90 du spectroscope de Bunsen tendent à se transformer en raies; leur fond, toutefois, reste diffus. Au centre de l'espace compris entre E*b* et F apparaît une bande qui, à l'instant du plus vif éclat, se compose d'une *série de raies* vertes d'une finesse extrême. Ces raies vertes, dont le nombre varie suivant l'intensité de la chaleur, comprennent six divisions et demie du micromètre; elles commencent à 75.5 et finissent à 82 du spectroscope de Steinheil; 79 à 86 ± 0.25 de l'échelle du spectroscope de Bunsen. Cette bande complexe est figurée sur le dessin si exact donné par M. Roscoe du spectre de flamme du chlorure de baryum. En me servant du spectroscope de M. Duboscq, muni de trois prismes en flint, j'ai essayé de déterminer nettement la position de chacune des raies; mais j'ai échoué dans ma tentative. L'absorption de la lumière est telle qu'on aperçoit les raies avec peine.

J'ai renouvelé l'essai en employant le spectroscope de M. Hilger muni de trois prismes de spath, et je n'ai pas réussi davantage.

Quoi qu'il en soit, la physionomie du spectre du sulfate de baryum et des produits de sa dissociation est différente, suivant qu'on l'observe dans la partie du dard oxhydrique où l'hydrogène est ou n'est pas porté à l'incandescence. Dans le premier cas, on aperçoit le spectre figuré par M. Roscoe, et dans le second cas le spectre indiqué par Bunsen. Mais dans aucune de ces conditions on ne découvre trace des spectres spécifiques du potassium, du lithium, du calcium ou du strontium.

En ce qui concerne le calcium et le strontium, j'ai surtout porté mon attention sur la question de savoir si, *pendant* ou *après* la dissociation du sulfate et lorsque la température est au maximum (point de fusion de l'iridium), la physionomie du spectre change, et notamment si la raie bleue calcique 125.50 et la raie bleue strontianique 99.00 du micromètre du spectroscope de Steinheil, correspondant aux divisions 135.0 et 105 à 106 du spectroscope de Bunsen, apparaissent un instant, faits qu'on parvient à réaliser en opérant sur du sulfate de baryum mélangé intentionnellement de 1/10000 de sulfate de calcium et de strontium.

Il m'a été impossible de constater la présence des raies *bleues* caractéristiques du calcium et du strontium. Je mentionne spécialement la raie bleue calcique 125.5 du spectroscope de Steinheil et non pas la raie-bande *verte* calcique 60 à 61.3, parce que le spectre de flamme du sulfate barytique, privé absolument de sulfate calcique, présente *une raie verte à la même position en faisant la mesure au spectroscope de Steinheil.* En substituant le grand spectroscope de Hilger au spectroscope de Steinheil, on constate aisément qu'il y existe, entre la position de la raie verte barytique et la raie verte calcique, une distance représentée par *trois fois* l'épaisseur des raies ramenée à environ 1 millimètre. La coïncidence de la position des raies vertes barytique et calcique, constatée par des spectroscopistes, doit être attribuée à un défaut du pouvoir dispersif des spectroscopes employés par ces observateurs. Les nombreuses recherches que j'ai faites, à des époques très différentes, pour m'assurer de la pureté du sulfate de baryum, m'ont forcé de reprendre à plusieurs reprises l'analyse prismatique du dard oxhydrique chargé de ce composé à basse et à la plus haute température possible, et les résultats ont toujours été les mêmes lorsque j'avais réussi à éliminer, au préalable, le calcium et le strontium, *qui se fixent opiniâtrément sur le baryum.*

Spectre de flamme du sulfure de baryum. — Ainsi qu'il est dit dans la notice

précédente, j'ai réduit à l'état de sulfure le sulfate de baryum pur et privé de sodium, tant par l'hydrogène dans le platine que par le noir de pétrole, dans un creuset de charbon de cornue purifié, entouré d'un second creuset rempli de charbon végétal purifié aux acides chlorhydrique et fluorhydrique concentrés et dilués.

Le sulfure obtenu par l'hydrogène dans le platine, volatilisé dans le gaz oxhydrique avec excès d'hydrogène, a fourni par l'analyse prismatique, immédiatement suivant la température, des spectres identiques à ceux du sulfate purifié dans la flamme oxhydrique. La fixité de position des bandes de ces spectres est la même que celle du sulfate.

J'ai pu constater du reste analytiquement que, sous l'influence du dard oxhydrique *avec excès d'hydrogène,* le sulfure de baryum passe rapidement à l'état d'un mélange d'hydroxyde et de sulfate de baryum.

Spectre de flamme du chlorure provenant du sulfure de baryum. — Après avoir réduit à l'hydrogène dans le platine, le sulfate privé de sodium, j'ai transformé en chlorure le sulfure produit. Cette transformation a été opérée à l'abri de l'air, à l'aide de l'acide chlorhydrique aussi pur que possible et sans retirer du tube en porcelaine la nacelle de platine contenant le sulfure. Le chlorure ainsi obtenu, chauffé directement dans le dard oxhydrique avec excès d'hydrogène, fournit, à une température inférieure à l'incandescence de l'hydrogène, le spectre barytique, à bandes *très diffuses* parfaitement connu, et à la température voisine de la fusion de l'iridium, après la transformation du chlorure en hydroxyde, un spectre formé complètement de bandes délimitées, mais sans raies proprement dites. Je n'en excepte pas la raie 82.2 du spectroscope de Steinheil, 90 du micromètre du spectroscope de Bunsen.

J'ai aperçu une très faible raie sodique au commencement de l'action de la chaleur ; bien avant la transformation du chlorure en hydroxyde, il était impossible de constater la raie sodique plus fortement que dans l'air au même moment.

Spectre de flamme du carbonate de baryum. — Voulant étudier le spectre de flamme du carbonate de baryum et de l'hydroxyde qui en provient, je me suis procuré du carbonate à l'aide du chlorure préparé dans le platine par l'acide chlorhydrique gazeux et sec sur le sulfure réduit par l'hydrogène du sulfate privé de sodium.

Quoique je m'explique longuement, dans la note précédente, sur la nécessité d'opérer dans le platine la précipitation du chlorure à l'aide du carbonate ammoniacal d'ammonium, ainsi que tous les lavages du carbonate de baryum, et d'exclure complètement l'emploi du verre, je crois devoir insister sur ce fait pour ne laisser aucune illusion à ceux qui tenteraient cette opération dans des vases de verre. En ne prenant pas cette précaution, on introduit de la silice, du calcium et du sodium empruntés au verre, et on obtient un carbonate de baryum qui, dans le dard oxhydrique où l'hydrogène est porté à l'incandescence, fournit par l'analyse prismatique un spectre donnant indéfiniment la raie sodique et même la raie bleue calcique 135 du micromètre du spectroscope de Bunsen.

Les résultats des observations sur le carbonate de baryum s'appliquent donc à un sel préparé exclusivement dans le platine.

Le carbonate obtenu et conservé à l'abri des poussières de l'atmosphère, chauffé au dard oxhydrique, communique à celui-ci une coloration jaune très passagère. Lorsque la température est portée au rouge vif et que les couches du sel ont été suffisamment renouvelées, le spectre sodique disparaît bien avant que la décarbonatation soit effectuée. Ce résultat étant atteint, le spectre barytique se montre sans ou avec la raie sodique affaiblie, suivant l'état de l'air. A température égale, mais relativement basse, le carbonate imprime au dard oxhydrique une coloration verte plus pâle que celle produite par le sulfate de baryum; le spectre du carbonate est également plus faible et présente moins d'éclat que celui du sulfate; il est formé comme celui-ci exclusivement de bandes. Au point de fusion du platine, les bandes se délimitent mais ne sont pas remplacées par des raies.

Lorsqu'on approche du point de fusion de l'iridium, on aperçoit encore les bandes primitivement formées, mais on constate alors la transformation de la bande 75,5 à 82 du spectroscope de Steinheil, 79 à 86 du micromètre du spectroscope de Bunsen, en une série de raies vertes *très fines* dont j'ai parlé plus haut au sujet du spectre du sulfate et des produits de sa dissociation. Du reste, à cette température extrême, le carbonate doit être complètement dissocié. On est donc autorisé à dire que les spectres du carbonate et des produits de sa dissociation sont identiques aux spectres du sulfate et des produits de la dissociation de celui-ci. Je le répète, ces spectres n'ont rien de commun avec les spectres spécifiques du sodium, du potassium, du lithium, du calcium et du strontium.

Spectres électriques du baryum. — A plusieurs reprises, j'ai institué des recherches sur le spectre électrique du chlorure et de l'hydroxyde de baryum, obtenu par la dissociation du chlorure ou du carbonate de baryum. Ces recherches m'ont permis de constater les faits suivants.

La coloration et l'intensité lumineuse d'une étincelle d'un demi-centimètre de longueur, provenant de la réduction d'une étincelle de cinq centimètres éclatant entre des sphéroïdes de platine pur couverts de chlorure de baryum *fondu,* diffèrent à peine de la coloration et de l'intensité lumineuse de la même étincelle traversant l'air pur; tandis que ce même chlorure, mouillé de sa solution saturée, colore l'étincelle en vert légèrement jaunâtre. La coloration verte est d'autant plus foncée pour une même distance des sphéroïdes que la longueur de l'étincelle non réduite est initialement plus grande. La décharge d'une bobine avec condensateur donnant des étincelles de 15 centimètres de longueur entre des sphéroïdes de platine entourés de chlorure de baryum fondu, est très lumineuse et colorée en jaune verdâtre.

La coloration et l'intensité lumineuse de l'étincelle chargée de chlorure de baryum sont donc à la fois fonction de la volatilité de ce composé et de la puissance des phénomènes électriques.

On observe ces faits à un degré plus prononcé avec l'hydroxyde de baryum. L'œil est impuissant à constater une différence de coloration et d'intensité lumineuse d'une étincelle de 5 ou de 15 centimètres éclatant entre des sphéroïdes de platine entourés d'hydroxyde de baryum et distants d'un demi-centimètre. En mouillant les sphéroïdes avec une solution aqueuse saturée d'hydroxyde, on observe une coloration d'un vert très pâle.

Au contraire, on trouve fortement colorée en vert jaunâtre la décharge entre des sphéroïdes enveloppés du même hydroxyde distant d'un demi-centimètre d'une bobine avec condensateur à batterie de Leyde, donnant une étincelle de 15 centimètres de longueur. L'intensité lumineuse de la décharge s'accentue encore en mouillant les sphéroïdes enveloppés d'hydroxyde fondu avec une solution aqueuse de ce corps.

Ainsi, il en est de même du chlorure et de l'hydroxyde, l'intensité lumineuse qu'ils communiquent à l'étincelle est fonction de la volatilité relative et de la puissance électrique mise en œuvre.

L'analyse prismatique de l'étincelle ou de la décharge dans laquelle le chlorure ou l'hydroxyde est répandu, confirme les faits que je viens d'exposer.

J'ai enveloppé complètement des sphéroïdes de platine pur de chlorure en les plongeant à plusieurs reprises dans ce composé chauffé au point de l'amener en pleine fusion *ignée*. Sans leur laisser le temps de prendre de l'humidité à l'air, je les ai disposés de 3 à 5 millimètres de distance l'un de l'autre devant la fente du collimateur du spectroscope de Steinheil. Ayant fait éclater une étincelle à l'aide d'une bobine qui en fournit de 5 centimètres de longueur, j'ai reconnu le spectre du baryum formé des raies qui lui sont propres, fortes à leurs *extrémités*, et *évanouissantes* vers leur milieu et d'une très faible intensité colorante, comme si l'on apercevait exclusivement le spectre des extrémités de l'étincelle. En déplaçant convenablement la lunette pour parcourir tout le champ du spectre dans

sa hauteur, j'ai pu acquérir la certitude qu'il manquait aux raies, pour être complètes, de la moitié au tiers de leur longueur, suivant l'écartement des sphéroïdes enveloppés.

J'ai répété très souvent ces observations et le doute sur leur exactitude ne m'est pas permis.

Après avoir constaté le résultat, sans interrompre le jaillissement des étincelles, j'ai mouillé, à l'aide d'une petite cuiller de platine, soudée à un tube de verre, avec une solution saturée de chlorure, les sphéroïdes enveloppés. L'étincelle s'est immédiatement colorée en vert et, sans distinction aucune, toutes les raies se sont complétées et ont acquis en même temps les intensités colorante et lumineuse qui leur sont propres.

J'ai essayé de reproduire ces faits en substituant au spectroscope de Steinheil le grand spectroscope de M. Hilger. En me servant successivement de trois et de six prismes en spath, je ne suis pas parvenu à observer des raies évanouissantes vers leur milieu ou à leurs extrémités; toutes celles, en petit nombre, que j'ai pu apercevoir étaient complètes, mais d'une faiblesse extrême en intensité lumineuse.

A l'aide d'une solution de chlorure, j'ai hydraté les sphéroïdes enveloppés, et à l'instant même l'intensité lumineuse du spectre barytique s'est accrue au même degré que l'intensité lumineuse de l'étincelle, et j'ai retrouvé le spectre électrique complet du baryum.

J'ai remplacé le chlorure par de l'hydroxyde de baryum préparé à l'instant même par l'action du dard oxhydrique sur le chlorure. En me servant du spectroscope de Steinheil, j'ai constaté les mêmes faits à un degré plus prononcé. *Les raies sont plus incomplètes encore, plus évanouissantes vers le milieu, et l'intensité colorante des parties observées est également moindre.* Pour compléter les raies, il suffit d'augmenter l'intensité lumineuse de l'étincelle. On arrive à ce résultat en mouillant l'hydroxyde anhydre à l'aide de sa solution aqueuse, ou même avec de l'eau pure; mais on ne parvient pas ainsi à reproduire l'intensité colorante des raies

du spectre du chlorure hydraté, plus volatil que l'hydroxyde hydraté.

Ces faits concordent avec ceux constatés par M. Fiévez, et l'explication qu'il en a donnée me semble incontestable. On sait qu'il a attribué l'existence ou l'absence de raies incomplètes à une question d'*intensité lumineuse*.

L'intensité lumineuse des radiations barytiques électriques est relativement faible. En effet, lorsqu'on observe un spectre barytique électrique résultant de l'analyse prismatique d'une étincelle de 2 à 5 millimètres de longueur entre des sphéroïdes de platine enduits de chlorure ou d'hydroxyde de baryum anhydre, ou même mouillés d'une solution saturée de l'un ou de l'autre de ces composés, et qu'on place derrière l'étincelle barytique un brûleur de Bunsen dans la flamme duquel on introduit du thallium ou l'un de ses composés, de manière à faire passer les radiations thalliques au travers de l'étincelle barytique, on constate, à l'instant même du passage des radiations thalliques, l'extinction du spectre barytique et son remplacement par le spectre thallique. En interposant devant la flamme thallique et derrière les sphéroïdes enduits du composé barytique un écran mobile, j'ai pu, à volonté, réaliser la *disparition* ou l'*apparition* du spectre électrique barytique ou le spectre de flamme thallique, en me servant soit du spectroscope de Steinheil, soit du spectroscope de Duboscq, soit du grand spectroscope de M. Hilger muni de trois prismes de spath d'Islande.

L'intensité des radiations émises par la flamme de la lampe de Bunsen dans laquelle on introduit le *métal* thallium, est telle que je suis parvenu à éteindre complètement le spectre de la décharge électrique barytique d'une bobine d'induction donnant des étincelles de 15 centimètres réduites à 5 millimètres.

Reste à rechercher si les radiations thalliques, de flamme ou de l'arc électrique, parviennent à éteindre, c'est-à-dire à empêcher, la *visibilité* du spectre de l'arc barytique.

J'arrive au spectre électrique du baryum. Mes observations répétées *sur des composés produits dans des conditions différentes* confirment les constatations de Bunsen pour le spectre du chlorure. J'ai trouvé le spectre de l'hydroxyde identique, à l'intensité colorante des raies près et à l'*absence complète de la raie sodique,* à celui du chlorure. J'ai reconnu que les spectres tant de l'étincelle que de la décharge et de l'arc électriques, produits à l'aide d'une pile de *trente* éléments de Bunsen du *plus grand modèle* (1), se composent exclusivement de raies *identiques,* d'une *netteté de contours extrême.* Ce fait est très remarquable, et on ne l'observe pas, et tant s'en faut, au même degré pour les spectres électriques des composés du calcium et du strontium, malgré leur magnificence.

J'ai mis un soin extrême à faire le dénombrement et à déterminer la position des raies du spectre barytique électrique à l'aide du spectroscope de Steinheil, et à comparer mes résultats aux constatations de Bunsen, obtenues à l'aide d'un spectroscope identique.

		J'ai trouvé :	M. Bunsen donne :
Dans le rouge	Deux raies fortes	36d50	35d50
		44.00	43.50
	Deux raies faibles	44.50	43.80
		45.80	45.50
Dans le jaune	Une raie forte . .	51.00	51.00
	Une raie faible . .	52.00	52.00
Dans le vert.	Une raie forte . .	60.40	61.00
	Une raie faible . .	63.00	65.00
Dans le vert bleuâtre . . .	Une raie forte . .	82.00	86.00
	Une raie faible . .	83.00	87.75
Dans le bleu	Une raie forte . .	101.75	108.50

Ces résultats concordent lorsqu'on tient compte, par le calcul, de la différence du pouvoir réfringent du prisme des deux spectroscopes employés à l'analyse.

(1) Pour l'étude de l'arc barytique produit par la pile de trente éléments de Bunsen, j'ai pris *toutes* les dispositions décrites dans les notices sur le spectre électrique du calcium et du strontium, en me servant de la *même pile,* la seule alors à ma disposition.

Les spectres de flamme et le spectre électrique du baryum présentent de part et d'autre des raies *communes* et des raies *différentes*. Les bandes du spectre de flamme 35.0 à 37.0, 43.5 à 46, 54.5 à 66 25, mesurées au spectroscope de Steinheil correspondant à 34.0 à 36, 43.0 à 46, 61 à 63 du spectroscope de Bunsen, sont représentées par les raies fortes ou faibles du spectre électrique, 36.5, 44.0, 44.5, 44.30, 60.4, mesurées au spectroscope de Steinheil et correspondant à 35.5, 43 50, 44.0, 45.5 et 65.0 du spectroscope de Bunsen. La forte bande 39 à 41.0; les bandes 54.5 à 55.25, 56 à 57, 63.5 à 66, 67.75, 70.75, 72.5 à 80 et enfin la raie-bande 84.25 à 86 du spectroscope de Steinheil correspondant à 55 à 56, 57 à 58, 65.5 à 68, 70 à 74 et 89 à 91 du spectroscope de Bunsen, *n'ont aucun représentant dans le spectre électrique.*

Les raies fortes du spectre électrique observé au spectroscope de Steinheil, 51, 82, 101.7 correspondant à 51, 86 et 108.5 du spectroscope de Bunsen, manquent absolument dans les spectres de flamme. J'ai effectué le dénombrement des raies-bandes du spectre de flamme, *produites au gaz oxhydrique,* ainsi que la détermination de la position des raies de chacun des spectres en superposant, aussi exactement que possible, les deux types. Ces différences, qui ont fait de ma part l'objet des investigations les plus minutieuses, ont été constatées en premier lieu par Bunsen et consignées par lui dans les planches qui accompagnent son travail; elles sont indubitables pour moi.

La dissemblance de ces deux types de spectres est telle qu'à moins de les avoir produits et reproduits par le même corps, on a peine à se convaincre qu'ils appartiennent à une substance unique; aussi ai-je été frappé d'étonnement lorsque j'ai comparé pour la première fois, par une position aussi précise que possible, le spectre électrique aux spectres de flamme d'un *même* chlorure de baryum, *en me servant d'un même instrument.*

Le spectre électrique s'est montré immutable; à l'intensité colorante des raies près, le spectre de la plus faible étincelle saturée de chlorure de

baryum *hydraté* est identique au spectre de la plus puissante décharge ou de l'arc électrique qu'il m'a été donné de réaliser. Tous les efforts que j'ai faits, par l'élévation successive de la température, pour amener l'un des spectres de flamme au spectre électrique, ont ABSOLUMENT échoué et réciproquement si, pour la réciproque, il peut y avoir la moindre chance de réussite. En m'en tenant à mon expérience, je dois considérer comme irréductibles, l'un à l'autre, les spectres de flamme et le spectre électrique du baryum.

Il est donc du baryum comme du calcium, du strontium, du sodium et du lithium : les spectres de flamme et les spectres électriques de ces métaux sont représentés en *fait* par des TYPES différents, quoiqu'ils semblent devoir être identiques.

La cause de la différence observée entre les spectres de *flamme* est probablement l'inégalité de la température; l'expérience du moins conduit à cette conclusion. La différence entre le spectre de flamme complété et le spectre électrique tient-elle à la même cause, c'est-à-dire à l'inégalité de la température du dard oxhydrique et de l'étincelle électrique, produisant des radiations d'*intensités* différentes? En effet, cette intensité relative peut faire apparaître ou empêcher l'apparition ou du moins la *visibilité* de certaines raies.

Dans le but de m'assurer si l'on peut, à l'aide du chlorure ou de l'hydroxyde de baryum *pur,* faire apparaître une des raies caractéristiques du spectre électrique du calcium ou du strontium et notamment les raies *bleues* distinctes communes aux spectres de flamme et aux spectres électriques, en d'autres termes, si le baryum est dissociable en calcium et en strontium, j'ai profité avec empressement de l'occasion que m'a offerte M. Duboscq d'un essai, très en grand, d'un éclairage électrique à Bruxelles par l'emploi de piles et par l'emploi d'un dynamo. A cet effet, j'ai volatilisé, avec le concours de *M. Duboscq, qui a présidé à toutes les installations,* et de M. Rommelaere, du chlorure et de l'hydroxyde de baryum dans l'arc voltaïque pro-

duit successivement par *cinquante,* par *cent,* par *deux cents* éléments de Bunsen du plus grand modèle, et dans l'arc électrique d'un dynamo dont la puissance lumineuse de l'arc était évaluée à *dix mille bougies.*

Pour exécuter ces expériences, j'ai fait pénétrer et j'ai ensuite complètement enveloppé de chlorure ou d'hydroxyde de baryum *fondu* et pur, une des extrémités de deux cylindres de charbon de cornue purifié, longs de 10 centimètres et de 1 centimètre de diamètre.

Ces cylindres étaient tenus *verticalement* par un bout dans de fortes pinces de cuivre distantes de 25 centimètres, *isolés,* se mouvant à crémaillère, à bouton isolant, sur une colonne de verre verni fixée sur un bloc épais de verre poli également verni. La crémaillère supérieure était en communication avec le pôle négatif, la crémaillère inférieure avec le pôle positif de la pile.

Le cylindre supérieur, terminé en cône à son bout inférieur libre, était fixé de telle manière que la pointe de son cône venait se placer exactement au centre d'une cavité creusée dans le bout supérieur du cylindre inférieur. Cette cavité pouvait contenir environ 1 gramme de chlorure ou d'hydroxyde de baryum fondu.

A l'aide des crémaillères isolées, on pouvait, sans faire cesser l'isolement de celles-ci, *rapprocher* les électrodes jusqu'à leur *contact,* pour faire disparaître l'arc, ou les éloigner pour changer, en longueur ou en largeur, les dimensions de l'arc produit par le courant préalablement établi.

La colonne portant les cylindres ainsi disposés, était placée à une distance convenable devant la fente du collimateur des spectroscopes. Cette distance a varié de *deux* à *trois mètres,* suivant le spectroscope employé.

J'ai eu recours aux dispositions exposées ci-dessus, pour le motif que je voulais obtenir une position fixe des électrodes, tant pour l'observation de l'arc électrique barytique, les électrodes étant séparées l'une de l'autre, que pour l'observation de l'incandescence résultant du contact des électrodes en présence du composé barytique.

Or, cette condition de fixité est difficile, sinon impossible à réaliser, par l'emploi des régulateurs que j'ai eus à ma disposition. En effet, dans ces régulateurs, les électrodes sont continuellement en mouvement, soit pour se rapprocher jusqu'à se toucher, soit pour s'éloigner jusqu'à la limite de la longueur de l'arc. Il résulte de ces oscillations qu'à l'aide de spectroscopes qui restent fixes, on observe des points lumineux sans cesse variables; à des intervalles très courts, on voit successivement le spectre des électrodes en contact, le spectre d'un arc fort court, mais large, le spectre de l'arc allongé et rétréci, spectre dont la constitution est différente, mais qu'on peut confondre par suite des phénomènes de persistance.

Quoi qu'il en soit des dispositions que j'ai prises, après avoir établi le courant (*par la mise en contact des électrodes et l'échauffement au dard du chalumeau aérhydrique de leur extrémité jusqu'à la fusion du chlorure ou de l'hydroxyde de baryum*), en agissant sur les crémaillères, on a amené les électrodes de manière à faire coïncider l'axe des collimateurs tantôt avec le *milieu* de l'arc, tantôt avec les électrodes en contact.

Au point de vue du spectre du baryum, les résultats ont été les mêmes. En effet, en soumettant, à l'aide du spectroscope de Steinheil, l'arc barytique, *court* et *large,* ou *long* et *rétréci,* il a été impossible de constater un seul instant, dans le spectre produit, l'apparition des *raies bleues et violettes du calcium et du strontium.*

En nous servant du spectroscope de M. Duboscq muni de ses cinq prismes, et prenant le *spectre solaire comme repère,* la vue a été impuissante pour apercevoir dans le spectre barytique de l'arc ou dans le spectre de l'illumination intense produite par le contact des électrodes baignées de chlorure de baryum, la raie bleue du calcium et les raies bleues et violettes du strontium à la position qu'elles doivent occuper dans le spectre solaire.

En rétrécissant très fortement la fente des spectroscopes et en ne laissant pénétrer qu'un faisceau de lumière haut de *deux* à *trois* millimètres pour

avoir un espace spectral haut de 1 centimètre environ compris entre deux bandes obscures, nous avons constaté les faits suivants :

A. L'analyse prismatique de *l'arc* a donné un espace spectral d'autant plus *intensément* illuminé que l'arc était plus *court*.

Quelle qu'ait été l'intensité lumineuse, l'espace spectral a été formé d'un spectre *continu*, sur lequel se sont détachés :

1° Le spectre du baryum tel qu'on le voit dans l'étincelle non condensée saturée de chlorure de baryum;

2° Le spectre de l'arc électrique du carbone formé de raies fines d'autant plus intensément colorées que l'arc était plus court.

B. L'analyse prismatique de l'illumination intense résultant des électrodes en *contact* et complètement entourées de vapeurs barytiques, fournit un espace spectral très fortement illuminé, formé d'un spectre continu, sur lequel se détache *uniquement* le spectre électrique du baryum tel qu'on l'aperçoit dans l'arc à côté des raies fines carbonées.

Lorsque la fente des spectroscopes est suffisamment rétrécie et que la distance entre les électrodes et les analyseurs est convenable, on distingue si parfaitement les raies électriques du baryum que la mesure de la position de chacune d'elles dans l'espace spectral est facile, mais extraordinairement fatigante pour la vue à cause de l'intensité lumineuse du spectre continu.

Dans aucun des deux cas, on n'aperçoit aucune des raies caractéristiques du calcium et du strontium. Dans les conditions des expériences exposées ci-dessus, la dissociation du baryum en calcium et en strontium ne s'effectue donc point.

Lors de la revision que j'ai faite de mes études spectroscopiques, en collaboration de M. Depaire, j'ai tenu à contrôler mes recherches sur le spectre de l'arc électrique barytique. Nous nous sommes servis du courant produit par des accumulateurs Julien et du courant du dynamo Gramme et du dynamo Siemens accouplés.

Les spectroscopes employés ont été :

1° Un spectroscope à prisme de flint construit par M. Duboscq, identique à celui dont s'est servi M. Lecoq de Boisbaudran pour ses travaux;

2° Un spectroscope à deux demi-prismes et lentilles en quartz, construit par M. Hilger;

3° Le nouveau spectroscope à vision directe imaginé par MM. Liveing et Dewar et construit également par M. Hilger.

Pour tenir les électrodes, nous avons eu recours au régulateur Gérard. Les cylindres de charbon de cornue purifié étaient de *dix* centimètres de longueur sur *un* centimètre environ de diamètre. Le cylindre supérieur était terminé en bas par un cône; le cylindre inférieur avait à son extrémité supérieure une cavité contenant environ 1 gramme de chlorure ou d'hydroxyde de baryum fondu.

En observant à l'aide des spectroscopes, placés à des distances convenables devant les électrodes, nous avons constaté *identiquement* les mêmes faits que ceux exposés ci-dessus, c'est-à-dire :

1° L'analyse prismatique de l'arc barytique, quelles qu'aient été ses dimensions en largeur et en longueur, a permis d'apercevoir un espace spectral formé d'un spectre continu intensément illuminé, sur lequel se détachent à la fois le spectre électrique du baryum, connu par les travaux de Bunsen, et les raies fines électriques du carbone, telles que M. Fiévez les a figurées, *sans trace* des raies bleues et violettes du calcium et du strontium;

2° L'analyse prismatique de la vive illumination résultant du *contact* des électrodes, entourées de vapeurs du composé barytique, fournit un espace spectral formé d'un spectre continu, sur lequel se détache exclusivement le spectre électrique du baryum.

Par suite des mouvements de va-et-vient que subissent les électrodes de charbon dans le régulateur Gérard, les deux espaces spectraux indiqués

ci-dessus se laissent apercevoir *alternativement,* tant que tout le chlorure ou l'hydroxyde n'est pas *volatilisé* ou *rejeté* au loin par le courant.

En introduisant dans l'arc, à l'aide d'une spatule de charbon de cornue purifié, de dimensions convenables, soit du chlorure, soit de l'hydroxyde de baryum, et en interposant entre l'œil et l'arc une lame de verre bleu pour ne pas fatiguer la vue outre mesure, on voit qu'à l'instant de l'arrivée du composé barytique dans l'arc, le composé se fluidifie et prend la forme sphéroïdale. Le sphéroïde reste suspendu dans l'arc jusqu'à sa réduction complète à l'état de vapeur, ou, ce qui arrive souvent, jusqu'à sa projection contre l'électrode négative, le long de laquelle il se divise en gouttelettes qui sont lancées au loin.

En répétant cette manœuvre un grand nombre de fois et en analysant prismatiquement, pendant le temps qu'elle dure, l'arc barytique, on acquiert la certitude de l'immutabilité du spectre électrique du baryum dans les conditions de l'expérience.

L'insuccès des tentatives réitérées que j'ai faites pour dissocier le baryum en calcium et strontium, m'autorise à affirmer que si, dans le spectre de l'arc électrique barytique, un observateur aperçoit les raies caractéristiques du calcium, c'est que le composé de baryum qu'il a répandu dans l'arc, ou les cônes de charbon servant de support, ou l'air dans lequel il a opéré, renfermaient du calcium. J'ajouterai que si l'on aperçoit dans le spectre électrique du baryum la raie bleue et les raies violettes du strontium, c'est que le chlorure ou l'hydroxyde de baryum mis en expérience contenaient du strontium comme *impureté.*

Il résulte de ce qui précède qu'il n'existe aucun rapport entre les spectres du baryum et les spectres du sodium, du potassium, du lithium, du calcium et du strontium.

Pendant l'exécution des recherches que je viens d'exposer, il m'est arrivé de rencontrer, soit dans le spectre de flamme, soit dans le spectre électrique d'un composé de baryum, des *traces fugitives* des raies bleues du

calcium et du strontium. Lorsque ce cas s'est présenté, j'ai toujours pu séparer, par la *voie chimique,* l'impureté que l'analyse prismatique m'avait signalée. Le fait d'avoir pu effectuer cette séparation et de simplifier, en le ramenant à une constante pour le spectre de flamme et pour le spectre électrique, prouve l'état spécifique, l'individualité du baryum.

Si tant est que cette vérité avait encore besoin d'être démontrée, les travaux que j'ai exécutés sur le potassium, le lithium, le calcium, le strontium et le baryum l'ont mise pour moi en pleine évidence. Je pense que les chimistes qui ne se laissent pas égarer par leur imagination étaient de cet avis avant mes recherches; ils conserveront cette opinion comme le résultat de l'expérience *actuellement* acquise.

CHAPITRE XI.

Recherches chimiques sur le thallium, le trioxyde, l'hydrate, le chlorure, le bromure, l'iodure, l'azotate, le carbonate et le sulfate thalleux.

Le spectre du thallium ayant été contesté, j'ai cru devoir soumettre à un nouvel examen la préparation et les propriétés du métal et de ses principaux composés. Pour cette étude, j'ai eu la chance d'avoir à ma disposition : 1° 100 grammes environ de sulfate de thallium préparé par feu Lamy lors de l'exécution de son travail sur ce métal; 2° du thallium métallique et du carbonate que je tenais de l'amitié de M. Crookes et obtenu par lui-même. Enfin, je me suis procuré du métal préparé en grand dans une fabrique de produits chimiques.

Du sulfate de thallium de feu Lamy. — J'ai commencé ces recherches à l'aide du sulfate préparé par feu Lamy. Y ayant reconnu la présence de petites quantités de sulfate d'argent, de calcium, de ferricum, de sodium et de silicium, j'ai eu recours au traitement suivant pour en opérer la séparation :

La solution bouillante et saturée de sulfate a été additionnée d'ammoniaque pure et entretenue pendant quelques minutes en ébullition dans un grand vase de platine, puis filtrée. Après la séparation de l'hydrate ferrique, le liquide a reçu de nouveau de l'ammoniaque et a été porté encore à l'ébullition pendant quelques minutes, puis filtré.

Des traces d'hydrate ferrique étant restées une deuxième fois sur le filtre, j'ai procédé à une troisième addition d'ammoniaque, suivie d'une nouvelle ébullition et d'une filtration.

Après l'élimination totale du fer, j'ai porté la solution non saturée à l'ébullition et j'y ai ajouté petit à petit du carbonate ammoniacal d'ammonium dissous pour précipiter le calcium.

Le liquide légèrement ammoniacal a été filtré, après refroidissement, pour séparer le carbonate calcique mêlé d'une petite quantité de sulfate thalleux cristallisé.

J'ai évaporé ensuite la solution limpide de sulfate jusqu'à siccité pour chasser l'excès de carbonate ammoniacal d'ammonium. Le sel a été repris par de l'eau saturée d'acide sulfhydrique. La solution sulfhydrique était teintée de brun.

Abandonnée à elle-même dans un vase de platine couvert d'une cloche, elle s'est colorée en violet, puis s'est complètement décolorée et éclaircie en déposant un faible précipité rouge foncé, formé de sulfures thalleux et argentique.

Le liquide limpide décanté exhalant une forte odeur sulfhydrique, a été néanmoins additionné d'un quart de son volume de solution sulfhydrique et abandonné de nouveau à lui-même en vase fermé. Après vingt-quatre heures, *il ne s'est point coloré et n'a rien déposé.*

Une solution neutre de sulfate thalleux dont on a éliminé les métaux précipitables par l'acide sulfhydrique, n'est donc pas décomposée par cet acide, contrairement à ce qui est généralement admis.

Le précipité rouge foncé, indiqué ci-dessus, recueilli sur un filtre et lavé

à l'eau saturée d'acide sulfhydrique, a été abandonné à lui-même, sous une cloche, dans l'air humide. Il s'est transformé par oxydation et pour la majeure partie en sulfate thalleux, en laissant, après lavage, pour résidu une très faible quantité de sulfure d'argent.

La solution du produit de l'oxydation du précipité rouge foncé, additionnée d'eau sulfhydrique, ne s'est pas colorée ni troublée après vingt-quatre heures de réaction en vase fermé. Cette solution était formée exclusivement de sulfate thalleux neutre, inaltérable à l'acide sulfhydrique dissous. Ces faits prouvent que le sulfate thalleux neutre n'est précipité par l'acide sulfhydrique qu'en tant qu'il est associé à un métal susceptible de se transformer ainsi en sulfure insoluble.

J'ai évaporé jusqu'à siccité, dans un vase de platine, la solution de sulfate thalleux, et le résidu tout à fait blanc a été chauffé au rouge sombre pour détruire la petite quantité de sulfate d'ammonium et pour rendre insoluble l'acide silicique qui y était contenu.

Le sulfate a communiqué à la flamme d'hydrogène la coloration thallique, et l'analyse prismatique de cette flamme a permis de constater à la fois la raie sodique et la raie thallique *à l'exclusion de toute autre.*

Il a suffi de *quatre* cristallisations successives pour ne plus apercevoir, dans le sulfate thalleux obtenu, la raie sodique. Je ne conclus pas de ce fait à l'absence du sodium : je m'explique du reste ailleurs à ce sujet. Abandonné à l'air sous une cloche, il donne, au bout de peu de jours, la raie sodique d'une manière très prononcée.

Le sulfate thalleux cristallisé est incolore et se conserve en cet état lors même qu'il est exposé en présence de l'air à la radiation solaire directe.

J'ai fait servir ce sel à la préparation du métal pur, de son trioxyde et du chlorure thalleux.

J'ai eu recours à l'électrolyse d'une solution ammoniacale du sulfate pour me procurer à la fois le métal et son trioxyde. Voici les motifs qui m'ont fait recourir à la solution ammoniacale.

Lorsqu'on soumet à l'électrolyse une solution aqueuse saturée de sulfate, contenue dans un vase de platine, il se dépose du thallium sur l'électrode négative en platine, et l'électrode positive se couvre d'hydrate, d'oxyde brun ou d'oxyde noir. M. Crookes a le premier observé ce fait. J'ai constaté qu'au commencement de l'électrolyse le rapport entre le poids du thallium déposé à l'état de métal et à l'état d'oxyde est très sensiblement comme 2 : 1. Ce rapport change bientôt avec la mise en liberté de l'acide sulfurique, et il arrive un moment où, à l'électrode négative, il ne se dégage que de l'hydrogène, et que l'électrode positive continue à se couvrir d'oxyde noir. Cette action se passe avec une telle régularité qu'en soumettant au courant une solution de sulfate monothallique, tout le métal est éliminé à l'état d'hydrate de trioxyde.

L'électrolyse du sulfate rendu ammoniacal s'exécute au contraire d'une manière absolument constante. En maintenant, par des additions successives, un léger excès d'ammoniaque dans le liquide, il se dépose deux parties en poids de thallium pour une partie de thallium à l'état d'hydrate brun ou de trioxyde noir, suivant la température. En opérant l'électrolyse du sulfate ammoniacal sous une cloche renfermant de l'*air purifié,* on obtient du thallium et son trioxyde à l'aide desquels on ne peut pas faire apparaître la raie sodique par l'analyse prismatique d'une flamme dans laquelle on les a répandus.

J'ai utilisé cette dernière action pour obtenir directement du métal et de l'oxyde et pour me procurer de nouveau, avec l'oxyde, du sulfate et du thallium, à l'aide desquels j'ai pu rechercher si le sulfate, le métal et l'oxyde renferment *un radical spectroscopiquement identique à lui-même.*

J'ai procédé ainsi qu'il suit : après avoir réservé une partie du métal et de l'oxyde obtenus, j'ai transformé le restant du métal, préalablement bien lavé à l'eau, en sulfate, en l'attaquant, dans un vase de platine couvert, à l'acide sulfurique dilué et pur. Pour empêcher l'attaque du vase par l'acide

sulfurique, j'ai eu soin d'opérer à la température la plus basse possible, et de laisser un excès de thallium.

L'oxyde a été amené également à l'état de sulfate. A cet effet, après l'avoir tenu en suspension successivement dans de l'eau bouillante, additionnée d'acide sulfurique pur, dans de l'eau ammoniacale, et lavé enfin à l'eau pure, l'oxyde a été dissous dans une solution d'acide sulfureux préparé dans le platine, en ayant la précaution d'employer un excès d'acide et d'entretenir le liquide près de son point d'ébullition jusqu'à cessation de coloration en brun par l'addition d'ammoniaque, c'est-à-dire jusqu'à ce que le sulfate thalloso-thallique, formé primitivement, fût transformé complètement en sulfate thalleux par l'excès d'acide sulfureux et la chaleur. J'ai constaté ainsi que l'hydrate brun et l'oxyde noir, produits par l'électrolyse d'un sulfate, traité préalablement à l'acide sulfhydrique, se dissolvent dans un excès de solution sulfureuse, en donnant naissance à un liquide d'une limpidité absolue, fait qui ne se remarque point lorsque le sulfate renferme des traces d'*oxyde plombique,* ainsi que cela arrive souvent.

La solution du sulfate provenant du métal et la solution du sulfate obtenu à l'aide de l'oxyde, furent à leur tour additionnées d'ammoniaque pure et soumises à l'électrolyse, de manière à précipiter l'oxyde thallique sur une capsule, et le métal sur une feuille de platine.

Le métal et l'oxyde furent, après un lavage préalable à l'eau bouillante, introduits dans la flamme de l'hydrogène, et fournirent à l'analyse prismatique un spectre thallique identique à celui du sulfate primitivement employé et identique aussi à celui du métal et de l'oxyde dont ils sont provenus.

Pour être absolument certain de ne pas être induit en erreur, j'ai procédé une troisième fois à la transformation de l'oxyde en sulfate et à l'électrolyse du sulfate obtenu. L'identité du spectre produit par le métal et par l'oxyde a été complète. Je conclus de cette identité à l'existence d'un métal chimiquement pur.

J'ai transformé de nouveau la majeure partie du métal réduit et de l'oxyde

en sulfate, par les moyens indiqués ci-dessus, et celui-ci en chlorure. Dans ce but, une solution aqueuse, saturée de sulfate, a été ajoutée à de l'eau contenant 10 p. c. de son volume d'acide chlorhydrique liquide et pur. Le précipité produit a été lavé à la trompe avec l'eau renfermant 6 p. c. d'acide chlorhydrique liquide. J'ai reconnu, en effet, qu'il était nécessaire d'ajouter à l'eau cette quantité d'acide liquide pour dissoudre le moins possible de chlorure thalleux. J'ai poussé le lavage à l'eau acide, jusqu'à entraîner la moitié environ du précipité, sans réussir à obtenir un liquide ne troublant plus une solution de chlorure de baryum.

Le précipité retenait donc de l'acide sulfurique, probablement à l'état de sulfate thalleux. Le précipité était d'une blancheur parfaite et s'est conservé absolument blanc après son exposition à la radiation solaire directe. Lamy a déjà constaté l'inaltérabilité du chlorure thalleux à la lumière. On admet cependant que l'insolation rend ce composé grisâtre; je ne lui ai reconnu cette propriété que lorsqu'il a été obtenu à l'aide de l'azotate ou du sulfate thalleux *argentifère*, et c'est presque toujours le cas quand ces sels proviennent de solutions qui n'ont pas été traitées à l'acide sulfhydrique [1].

Dans le but d'obtenir du chlorure thalleux privé d'acide sulfurique, j'ai dissous le précipité dans de l'eau en ébullition dans un vase de porcelaine couvert, et après avoir ajouté à la solution un *seizième* de son volume d'acide chlorhydrique liquide, je l'ai brusquement refroidie. J'ai répété la solution et la précipitation une seconde fois, et j'ai obtenu un chlorure thalleux grenu, absolument blanc, *inaltérable* à la lumière et privé complètement d'acide sulfurique, après un lavage à la trompe effectué à l'eau pure. Immédiatement après sa préparation, ou conservé sous l'eau *en vase de verre fermé*, il n'a donné aucun indice de la présence du sodium. Abandonné sous une cloche remplie d'air sec, il fixe très lentement du sodium, toute-

[1] Le chlorure thalleux *argentifère* ne fournit pas les raies caractéristiques de l'argent, soit qu'on observe le spectre de flamme, soit qu'on observe le spectre électrique de ce chlorure mélangé. On aperçoit exclusivement la raie thallique.

fois assez pour qu'au bout de quatre à cinq jours on parvienne à constater la raie sodique en même temps que la raie thallique. Je ne veux pas conclure de l'absence de la raie sodique dans le spectre thallique du chlorure immédiatement après sa production, qu'il ne contienne pas de trace de sodium. Je fais à ce sujet des réserves sur lesquelles je m'explique ailleurs.

Le chlorure thalleux, cristallisé par le refroidissement d'une solution bouillante, agité avec de l'eau froide, fournit un liquide qui ne se trouble pas par l'addition de l'acide chlorhydrique concentré, froid.

Le chlorure thalleux pulvérulent, obtenu à froid par précipitation, à l'aide de l'acide chlorhydrique en excès, d'une solution de sulfate ou d'azotate thalleux, lavé successivement à l'acide chlorhydrique au dixième et à l'eau pure, mis en suspension dans l'eau pure, fournit, après le dépôt complet, un liquide limpide, qui se trouble abondamment par l'addition de l'acide chlorhydrique concentré.

Les chlorures thalleux cristallisés et pulvérulents se conduisent donc avec l'acide chlorhydrique comme les chlorures d'argent grenu et floconneux.

Le spectre lumineux du chlorure thalleux est identique à celui du métal, du trioxyde et du sulfate purs.

Du carbonate de thallium préparé par M. Crookes. — J'ai procédé par la voie de cristallisations successives à la purification de ce carbonate. Ce sel contenait des quantités sensibles de baryum, de calcium et du sodium, probablement *à l'état de silicates*. Après six cristallisations, j'ai pu volatiliser le carbonate thallique sans découvrir trace de spectre barytique ou calcique, en portant dans la flamme de l'hydrogène la spire en platine qui avait servi de support au sel et qui avait été mouillée d'une solution de chlorure d'ammonium après la volatilisation du thallium. Le carbonate privé de baryum et de calcium a fourni la raie sodique d'une

manière intense et persistante. Cinq redissolutions dans l'eau pure, suivies d'une précipitation par l'alcool anhydre, n'ont pas suffi pour faire cesser l'apparition de la raie sodique; à la volatilisation, il laissait, du reste, un faible résidu fixe, très fusible, colorant en jaune la flamme de l'hydrogène et donnant, à l'analyse prismatique, exclusivement la raie sodique. J'ai dû, faute de matière, renoncer à obtenir à l'aide du carbonate remis par M. Crookes, ce sel thallique ne donnant pas la raie sodique. J'ai repris ce sujet à l'aide du carbonate préparé par moi.

Du thallium métallique de M. Crookes. — J'ai contrôlé les résultats qui précèdent à l'aide du métal préparé par M. Crookes. Ayant soumis à un même traitement le métal de M. Crookes et celui que je me suis procuré dans le commerce, je vais exposer ici le procédé suivi. Le thallium à purifier a été dissous dans de l'acide azotique dilué et la solution a été évaporée à siccité dans un vase de porcelaine. Le résidu a été transformé en sulfate à l'aide d'une quantité convenable d'acide sulfurique pur. Le sel produit, formé d'un mélange de sulfate thalleux et thallique, a été chauffé jusqu'à siccité dans un vase de platine. J'ai dissous le résidu dans l'eau bouillante et j'ai fait passer dans la solution maintenue à température élevée un courant d'anhydride sulfureux jusqu'à ce qu'elle en répandît fortement l'odeur. Sous l'influence de l'acide sulfureux, le liquide, qui était *limpide,* s'est fortement troublé en produisant un précipité blanc formé exclusivement de *sulfate de plomb.*

Après le refroidissement complet, la solution, étendue d'eau pour redissoudre du sulfate qui s'était cristallisé, a été filtrée et le liquide limpide a été chauffé et maintenu en ébullition jusqu'à ce que l'acide sulfureux fût entièrement éliminé. Ce résultat étant atteint, j'y ai fait passer un courant d'acide sulfhydrique qui l'a fortement bruni. Introduit dans un flacon bouché et abandonné à lui-même, il s'est décoloré en déposant un sulfure tout à fait noir, formé d'un mélange de sulfure de plomb, de mercure,

d'argent, de thallium, de cadmium et de zinc. J'ai saturé à froid le liquide limpide par de l'acide sulfhydrique; il ne s'est plus coloré, même après vingt-quatre heures d'exposition à la lumière en vase fermé, et il n'a rien déposé. L'acide sulfhydrique a été chassé par la chaleur et la solution de sulfate refroidie a été versée dans un excès convenable d'acide chlorhydrique pour précipiter le thallium.

Le chlorure produit a été lavé par décantation d'abord, à l'aide de l'eau contenant 6 p. c. de son volume d'acide chlorhydrique liquide, puis lavé à la trompe avec le même liquide.

L'eau mère de précipitation et les eaux de lavage ont été évaporées et examinées; le résidu ainsi obtenu contenait de notables quantités de zinc avec traces de cadmium et de fer.

Le chlorure thalleux lavé aussi bien que possible retenait de l'acide sulfurique; partant il pouvait contenir également du sulfate de zinc, etc. Je l'ai donc transformé en sulfate en le chauffant dans un vase en porcelaine avec une quantité convenable d'acide sulfurique pur. Le sel obtenu ainsi était à l'état de sulfate monothalleux; je l'ai chauffé dans un vase de platine, de manière à le ramener en sulfate bithalleux. J'ai reconnu que cette transformation exige beaucoup de précautions, car des quantités très notables de thallium peuvent être entraînées avec les vapeurs d'acide sulfurique dégagées et rendre l'air irrespirable pour l'opérateur.

Le sulfate thalleux fut repris par de l'eau bouillante et la solution fut versée encore dans un excès d'acide chlorhydrique. Le chlorure déposé par un refroidissement brusque fut lavé comme précédemment et fut transformé de nouveau en sulfate thalleux, et celui-ci à son tour en chlorure thalleux. J'ai répété une troisième fois cette transformation parce que j'avais reconnu dans le résidu laissé par l'évaporation de l'eau mère de la deuxième précipitation et du lavage du chlorure thalleux, la présence d'une quantité sensible de zinc.

J'ai converti encore en sulfate thalleux le chlorure de la troisième préci-

pitation. La transformation du sulfate monothalleux en sulfate bithalleux ayant dû s'effectuer dans le platine et ce métal étant légèrement attaqué par le sulfate monothalleux, le sel obtenu contenait sensiblement de sulfate platinique.

Pour éliminer ce dernier métal, j'ai eu recours à l'action successive de l'acide sulfureux et de l'acide sulfhydrique. A cet effet, j'ai maintenu vers 100°, pendant plusieurs heures, la solution de sulfate thalleux additionnée d'acide sulfureux. Après avoir réduit ainsi le sulfate platinique en sulfate platinoso-platinique, précipitable directement par l'acide sulfhydrique, j'ai chassé l'excès d'acide sulfureux par la chaleur et j'ai fait passer un courant d'acide sulfhydrique.

La solution s'est colorée en brun; elle a été maintenue dans un bain à 100°, dans un flacon fermé, jusqu'à ce que le liquide fût devenu incolore par la séparation du sulfure platinoso-platinique, qui s'effectue lentement, mais complètement, en entraînant sensiblement du sulfure thalleux.

Après sa décoloration, j'ai filtré la solution de sulfate et je l'ai chauffée pour dégager l'acide sulfhydrique dissous.

On le voit, la séparation des métaux étrangers au thallium constitue une opération laborieuse et très délicate.

L'examen auquel j'ai soumis la solution du sulfate thalleux m'a permis d'y constater la présence de l'alumine et de la soude, provenant sans doute de l'attaque des vases en porcelaine employés lors de la transformation du chlorure en sulfate thalleux. J'ai éliminé l'alumine à l'aide de l'ammoniaque pure, et j'ai eu recours à des cristallisations successives du sulfate pour me débarrasser du sodium. Il a fallu cinq cristallisations, en écartant chaque fois les eaux mères et de lavage, pour ne plus apercevoir la raie sodique dans le sel obtenu.

Le sulfate ainsi produit m'a servi à me procurer :

1° Du thallium métallique. A cet effet, j'ai eu recours à l'électrolyse de la solution rendue ammoniacale, comme je l'ai dit ci-dessus;

2° De l'hydrate thallique brun ou noir;

3° Du chlorure thalleux précipité et redissous ensuite à trois reprises dans l'eau bouillante; immédiatement après sa préparation, il ne fournit pas trace de raie sodique;

4 Du bromure thalleux; j'ai constaté l'existence de trois états physiques bien distincts de ce bromure : le premier est blanc; il prend naissance lorsqu'on précipite du sulfate thalleux en *excès* par de l'acide bromhydrique; le deuxième est d'un jaune pur, mais peu foncé; il se produit lorsqu'on verse à froid dans un excès d'acide bromhydrique dilué du sulfate thalleux dissous; le troisième est d'un blanc légèrement jaunâtre; il se forme lorsqu'on dissout dans de l'eau bouillante, soit le bromure blanc, soit le bromure jaune, ou lorsqu'on expose sous l'eau l'un ou l'autre de ces bromures à la radiation solaire directe. La lumière n'exerce aucune action décomposante sur le bromure thalleux, à moins qu'il ne contienne du bromure d'argent. Immédiatement après sa production et son lavage, il ne fournit pas à l'analyse prismatique de trace de raie sodique; il en est de même lorsqu'il est conservé sous l'eau en vase fermé. Abandonné à l'air libre, il donne, au bout de peu de jours, la raie sodique à l'analyse spectrale;

5° De l'iodure, par double décomposition à l'aide de l'iodure d'ammonium pur; l'iodure obtenu en versant une solution d'iodure d'ammonium dans un excès de sulfate thalleux dissous est blanc jaunâtre, inaltérable à la lumière; il contient du sulfate entraîné, qu'une longue digestion dans de l'eau à 100° ne parvient pas à enlever complètement. L'iodure produit en versant dans un excès d'iodure d'ammonium une solution de sulfate thalleux, est d'un jaune sale, inaltérable à la lumière; il retient également du sulfate thalleux qu'on parvient à séparer en le laissant digérer à froid dans une solution diluée d'iodure d'ammonium. Après l'action prolongée de l'iodure d'ammonium, il est d'un jaune plus prononcé et plus pur. Lavé ensuite à l'eau et introduit dans la flamme de l'hydrogène, il donne le

spectre thallique seul. Abandonné à l'air sous une cloche, il fournit, au bout de peu de jours, la raie sodique.

A l'aide du thallium métallique obtenu par l'électrolyse du sulfate soumis à *cinq* cristallisations successives, en écartant chaque fois les eaux mères, je me suis procuré :

1° Une solution d'hydrate thalleux; j'ai préparé cet hydrate en exposant sous une cloche, dans un creuset de platine couvert, du thallium bien lavé, cristallisé, dépourvu complètement de sodium, à l'action de l'air purifié et de l'eau. Le métal couvert à *moitié* d'eau, très brillant d'abord, se ternit rapidement et finit par se noircir; au bout de quelques jours, il a complètement disparu. Au fond du liquide tout à fait incolore et très alcalin, se trouve une petite quantité d'hydrate de trioxyde noir. La solution d'hydrate thalleux donne à l'analyse prismatique des signes persistants de la présence du sodium dans la flamme, quoique la coloration imprimée à celle-ci par l'hydrate soit d'une pureté remarquable de teinte et caractéristique de la flamme thallique.

Il m'a été impossible d'évaporer à siccité la solution dans le platine ou dans l'or, sans attaquer ces métaux;

2° Du carbonate thalleux dissous et cristallisé. Pour préparer ce sel, j'ai abandonné, sous une cloche, à l'air chargé d'anhydride carbonique, du thallium à moitié submergé d'eau pure contenue dans un vase de platine couvert. Le métal se transforme en entier en carbonate qui se dissout complètement si la quantité d'eau est suffisante. La dissolution est incolore, et quoique préparée avec du métal, de l'eau et de l'anhydride carbonique ne donnant pas de trace de raie sodique, elle fournit néanmoins des signes persistants de la présence du sodium, emprunté sans aucun doute à l'air de la cloche.

Il suffit de précipiter par de l'alcool anhydre et par la solution aqueuse, et de laver convenablement le carbonate à l'alcool à 90° pour obtenir un sel à l'état pulvérulent, pouvant être volatilisé complètement sans donner le

moindre indice de la raie sodique. Je répéterai ici ce que j'ai déjà dit : la non-apparition de la raie sodique ne prouve nullement l'absence du sodium dans le carbonate.

Le carbonate de thallium cristallisé ou pulvérulent, pur, est incolore et peut être exposé à la radiation solaire directe sans se colorer. Abandonné pendant quelques jours, sous une cloche, à l'air, il fournit des signes non équivoques de la présence du sodium.

3° De l'azotate thalleux dissous et cristallisé. J'ai obtenu la dissolution de ce sel en attaquant par le métal pur de l'acide azotique distillé directement dans un vase de platine qui venait d'être chauffé au blanc. La solution, immédiatement après sa production, ne donne aucun indice de la raie sodique. Abandonnée sous une cloche à l'évaporation, à côté d'un vase contenant de l'acide sulfurique, elle fournit des prismes incolores, inaltérables à l'air et à la lumière. Ces prismes, introduits dans la flamme de l'hydrogène, fournissent des indices certains de la présence du sodium.

La solution aqueuse d'azotate cristallisé, versée dans de l'alcool anhydre et pur, fournit, après un lavage convenable à l'alcool à 90°, un précipité pulvérulent qui, introduit dans la flamme de l'hydrogène, ne donne à l'analyse prismatique aucune trace de raie sodique.

Les propriétés offertes par tous les composés de thallium indiqués ci-dessus corroborent les observations faites sur la présence du sodium dans l'air et la condensation de ce métal par les corps qu'on y expose pendant un certain temps. Les composés de thallium se condensent donc par rapport à l'air comme tous les corps que j'ai soumis à un examen attentif.

CHAPITRE XII.

Caractères imprimés aux flammes, à l'étincelle et à l'arc électriques par le thallium et ses composés.

SPECTRES LUMINEUX DU THALLIUM.

On sait qu'au mois de mars 1861, M. Crookes, en faisant l'analyse prismatique d'une flamme dans laquelle il avait répandu du résidu de certains séléniums, constata dans le spectre de cette flamme, colorée en vert, l'apparition d'une raie verte, d'une grande richesse. Il attribua la coloration de la flamme et l'apparition de la raie verte à l'existence d'un élément nouveau, auquel il donna le nom de thallium. Dès le 16 mai 1862, feu Lamy prouva que l'élément découvert par M. Crookes était un métal. On connaît les travaux publiés postérieurement par M. Crookes et par feu Lamy sur les propriétés physiques et chimiques du thallium et de ses composés; mon intention n'est pas de revenir ici sur ce sujet. Je me bornerai à dire que MM. Crookes et Lamy étaient d'accord pour assigner une raie *unique* au spectre du thallium. A la demande de Lamy, MM. Bunsen et Kirchhoff soumirent, au commencement de 1863, la flamme du métal de Lamy à l'analyse prismatique, et constatèrent l'apparition d'une raie qu'*ils ne parvinrent pas à dédoubler en employant le grand spectroscope qui avait servi à M. Kirchhoff pour son étude du spectre solaire.* Ils assignèrent à la raie unique le n° 1442.6 de l'échelle du spectroscope de M. Kirchhoff.

Vers la même époque, feu Miller fit l'étude spectroscopique du thallium et de son sulfate préparé par M. Crookes. En introduisant successivement le métal et son sulfate dans la flamme de l'hydrogène et dans le gaz oxhydrique, il reconnut également l'apparition d'une raie unique.

Il constata toutefois que le métal de M. Crookes, répandu dans l'étincelle

d'induction, fournit un spectre plus compliqué, renfermant les raies caractéristiques du cadmium, du zinc et du plomb.

Dans son ouvrage publié en 1874, M. Lecoq de Boisbaudran attribue une seule raie au spectre électrique du thallium et de ses composés; mais il assigne au spectre de flamme *deux raies vertes,* l'une d'une intensité colorante extrême, l'autre d'une faible intensité colorante.

M. Bunsen reprit ce sujet vers la même époque. Les résultats de ses investigations sont consignés dans ses *Spectral-analytische Untersuchungen.* En opérant sur du chlorure thalleux purifié avec les plus grands soins, il trouva que le spectre de flamme et le spectre électrique de ce composé sont formés exclusivement d'une seule raie, dont il indique la position respective sur l'échelle du micromètre de son spectroscope.

Enfin, M. Liveing, dans un travail publié en 1883 sur les spectres ultraviolets des éléments, assigne un spectre très complexe au thallium.

Ces divergences me déterminèrent à soumettre à une revision complète les méthodes employées pour se procurer du thallium pur et ses principaux composés, dans le but de m'assurer si les différences constatées dépendent exclusivement du manque de pureté des matières mises en action par les observateurs, ou si elles peuvent ou doivent être imputées soit au mode d'investigation pratiqué, soit aux analyseurs employés.

En entreprenant cette étude, je voulais également rechercher s'il est possible d'obtenir du thallium et ses principaux composés qui, répandus dans une flamme ou dans l'étincelle ou l'arc électrique, ne fournissent aucune trace de raie sodique, et si l'on parvient, par suite d'une élévation de température, à déterminer l'apparition dans le spectre thallique d'une des raies caractéristiques du potassium, du lithium, du calcium, du strontium et du baryum.

Dans la notice qui précède, sont consignées les recherches que j'ai faites dans le but de me procurer du thallium et ses composés toujours identiques à eux-mêmes. Je me permets de renvoyer à cette notice les chimistes qui

désirent connaître ces recherches; je me bornerai à exposer ici les études spectroscopiques faites à l'aide des matières premières, d'après l'ordre que j'ai suivi et qui est indiqué dans la notice.

Spectre de flamme du sulfate de thallium de Lamy. — J'ai commencé mes observations à l'aide du sulfate préparé par Lamy, dont j'avais éliminé les matières étrangères. Introduit dans la flamme de l'hydrogène pur, il la colore en vert d'une grande pureté de teinte. L'analyse prismatique de la flamme dans laquelle avait été répandu le sulfate purifié et soumis ensuite à quatre cristallisations successives, a permis de constater l'apparition d'une seule raie, la raie verte thallique, connue de tous les chimistes. En substituant la flamme bleue obscure du gaz de l'éclairage à l'hydrogène pur, j'ai constaté exclusivement l'apparition de la raie unique, mais il s'en faut de beaucoup que la couleur de la flamme thallique d'un brûleur de Bunsen *bien construit,* ait la pureté de teinte de la flamme thallifère de l'hydrogène pur : on y reconnaît un mélange de vert et de bleu. La flamme est plus verte dans les couches extérieures et plus bleue à mesure qu'on pénètre dans les couches plus profondes.

Le sulfate de thallium introduit, au bout d'une boucle de platine couvert d'iridium, dans la flamme de l'hydrogène porté à l'incandescence par son mélange avec l'oxygène, c'est-à-dire dans la flamme bleue de l'hydrogène, la colore en vert *incomparablement plus pâle* que dans l'hydrogène brûlant avec une flamme obscure. Le même phénomène se présente avec la flamme du gaz oxycarbohydrique.

Lorsqu'on le reprend à l'aide d'une boucle en fil fin de platine couverte d'iridium, ou d'un cône de charbon de cornue purifié, dans le cône interne du gaz oxhydrique, ou oxycarbohydrique, la teinte thallique de la flamme est tellement altérée qu'elle semble avoir disparu; elle ne devient reconnaissable qu'à une distance de 1 à 2 centimètres du point de contact.

Le spectre du sulfate de thallium dans l'hydrogène rendu incandescent,

ou dans le cône interne du gaz oxhydrique ou oxycarbohydrique, se compose de la raie verte *unique*. Dans l'hydrogène incandescent, l'espace spectral est formé d'une bande *obscure*, sillonnée exclusivement par la raie unique.

Les radiations thalliques éteignent les radiations de l'hydrogène incandescent. Pour se convaincre de l'exactitude de ce fait, il suffit d'introduire du sulfate de thallium dans l'hydrogène rendu incandescent *au point* de faire apparaître un spectre continu intense; à l'instant même de l'introduction, le spectre continu est éteint et remplacé par une bande obscure sillonnée par la raie unique verte. Les faits se passent tout autrement lorsqu'on porte le sulfate dans le cône interne du gaz oxhydrique ou oxycarbohydrique, et qu'on fait l'analyse prismatique de cette partie de la flamme. On constate bien l'apparition d'une seule raie, mais l'espace spectral n'est plus obscur : il est illuminé par un spectre continu. Étant deux pour l'observation, et une troisième personne étant chargée de l'introduction du sulfate dans le cône interne, les deux observateurs peuvent constater alternativement l'espace spectral obscur ou illuminé d'un spectre continu, sillonné d'une raie unique, suivant qu'ils effectuent l'analyse prismatique sur une partie éloignée du cône interne ou sur le cône interne lui-même. D'après les conditions, les radiations thalliques peuvent donc éteindre ou sont impuissantes à éteindre les radiations de l'hydrogène porté à l'incandescence.

Les radiations du sulfate thallique éteignent instantanément le spectre hydrocarboné.

En opérant sur du sulfate thalleux ne donnant pas la raie sodique lorsqu'il est répandu dans la flamme de l'hydrogène pur, brûlant dans l'air pur, j'ai été impuissant à provoquer l'apparition de la raie sodique par l'élévation de la température, soit que j'aie employé le dard oxhydrique ou le dard oxycarbohydrique. L'expérience, du reste, est difficile à faire à cause de la grande volatilité du sulfate.

Elle réussit le mieux avec du blanc d'iridium. J'ai disposé une couche épaisse de ce blanc sur un petit bloc de charbon de cornue purifié encastré dans un petit bloc de magnésie comprimée et qui avait été longtemps chauffée à blanc dans un creuset de charbon de cornue purifié. Après avoir chauffé au dard oxhydrique l'iridium au point de *l'agglutiner,* j'ai laissé tomber petit à petit du sulfate à sa surface. La raie thallique a apparu exclusivement dans l'espace spectral illuminé d'un spectre continu, ou dans une bande obscure, suivant qu'on a observé la flamme thallique près du support ou à 1 et demi à 2 centimètres du support d'iridium; mais en aucun cas la *raie sodique* D ne s'est montrée, *ni aucune autre raie.*

En introduisant dans le cône interne du dard oxhydrique, ou du dard oxycarbohydrique, un petit cône de charbon de cornue purifié, pénétré et entièrement couvert de sulfate thalleux fondu, on observe identiquement le même spectre, c'est-à-dire la raie unique verte dans un espace spectral illuminé ou obscur, suivant la partie du dard considérée prismatiquement. En se servant, pour effectuer l'analyse spectrale, du grand spectroscope de M. Hilger, muni de ses *six* prismes de spath d'Islande, dont le pouvoir dispersif est tel qu'on aperçoit aisément, entre D_1 et D_2 du spectre solaire, *sept* raies, la raie thallique ne se dédouble pas, ce qui confirme l'observation faite en 1863 par MM. Bunsen et Kirchhoff; le seul changement que l'on constate, et qui est *constant,* est l'affaiblissement considérable de la teinte verte lorsque l'observation se fait sur un espace spectral illuminé.

L'impossibilité d'apercevoir la raie sodique dans le spectre du sulfate thallique prouve-t-elle l'absence absolue du sodium dans la vapeur du composé soumis à l'analyse prismatique? Les faits que je vais exposer tendent à démontrer qu'on doit répondre avec réserve à cette question. Il est indubitable que le sulfate thallique, avant d'avoir été soumis à des cristallisations répétées, laisse apercevoir la raie sodique d'une manière intense et persistante, et qu'après ces cristallisations répétées on ne parvient plus à déterminer l'apparition de la raie sodique. Il est certain aussi que le

sulfate privé ainsi de sodium susceptible d'être découvert par l'analyse prismatique, abandonné à l'air pendant quelques jours sous une cloche, donne des signes positifs de la présence du sodium. Arrivé à cette limite, on constate que l'intensité colorante de la raie sodique est très affaiblie, que les radiations thalliques exercent une influence considérable sur cette intensité colorante et qu'elles parviennent à éteindre ou du moins à rendre invisibles les radiations sodiques, du moment que celles-ci sont renfermées dans une limite donnée. Quand on est parvenu à se procurer du sulfate thallique ne fournissant plus la raie sodique dans l'hydrogène brûlant dans l'air pur, et qu'on porte ensuite le même sulfate dans la flamme d'une lampe de Bunsen brûlant dans l'air, donnant la raie sodique, mais *affaiblie,* on constate, en même temps que l'apparition de la raie thallique, la disparition instantanée de la raie sodique. Si la contamination de l'air est telle qu'on aperçoit dans la flamme des étincelles jaunes, comme cela arrive presque toujours dans l'air en mouvement, on observe la disparition de la raie sodique continue, et l'apparition d'une raie sodique intermittente affaiblie. Il semble donc évident que la lumière thallique exerce un pouvoir d'extinction sur la lumière sodique. Ce pouvoir, du reste, paraît fort limité pour le sodium, mais suffisant toutefois pour autoriser le doute sur le fait de savoir s'il est possible de se procurer du thallium ou un composé thallique privé absolument de sodium.

Je résous la question dans sa généralité, parce que j'ai reconnu la même propriété à tous les composés thalliques dont il me reste à rendre compte.

Après avoir constaté ces faits, j'ai employé le sulfate thalleux, purifié, à la préparation du métal, de son trioxyde et de son chlorure.

Dans la notice précédente, j'ai donné tous les détails nécessaires et je me permets d'y renvoyer.

Spectre de flamme du thallium du sulfate de Lamy. — Le thallium de l'électrolyse de ce sulfate, introduit au bout d'un fil de platine recourbé dans la flamme de l'hydrogène ou d'une lampe de Bunsen, y brûle avec un vif éclat

et colore ces flammes comme le sulfate dont il est provenu. L'analyse prismatique ne permet d'apercevoir que la seule raie verte, d'une intensité colorante extrême. J'ai renouvelé l'essai lorsque l'air renfermait des quantités très sensibles de sodium sans parvenir à faire apparaître la raie sodique dans l'espace spectral obscur, sillonné de la raie verte.

Une partie du même thallium, abandonné pendant trois jours dans l'air sec d'une armoire bien fermée, a enlevé à cet air suffisamment de sodium pour que, introduit ensuite dans la flamme de l'hydrogène, il fournît les raies sodique et thallique jusqu'à la volatilisation complète du métal. Dans l'hydrogène porté à l'incandescence par sa combustion dans l'oxygène, le thallium brûle avec un éclat incomparable. Lorsque la fente du collimateur est suffisamment étroite, l'espace spectral est obscur et sillonné de la seule raie verte, d'une intensité colorante extrême. Si, au contraire, la fente est assez large pour donner à la raie verte une largeur d'au moins 1 millimètre, il apparaît un spectre continu de C à F des raies de Fraunhofer, et l'intensité colorante de la raie est considérablement diminuée. A cause de la vive illumination, *des raies pourraient exister et échapper à la vue.* J'ai fait, à deux reprises, l'analyse prismatique de la flamme oxhydrique qui avait passé sur du blanc d'iridium chauffé près de son point de fusion, et sur lequel je laissais tomber de petits globules de thallium. J'ai vu la raie thallique isolée dans un spectre continu partiel. Il m'a été impossible de faire apparaître trace de raie sodique ou d'autres raies, ou de dédoubler la raie thallique en faisant l'analyse à l'aide du grand spectroscope de M. Hilger, muni de ses *six* prismes, ou à l'aide du réseau Rutherford, en substituant celui-ci au prisme du spectroscope de Steinheil. J'ai fait cette dernière expérience avec le concours de M. Fiévez. J'ose affirmer qu'à l'aide d'une température dépassant le point de fusion de l'iridium, on ne parvient pas à faire naître trace de sodium ou *du moins à apercevoir la raie sodique,* lorsque le thallium soumis à l'expérimentation ne donne pas le spectre sodique à *basse température.*

Spectre du trioxyde de thallium du sulfate de Lamy. — J'ai répété plusieurs fois avec le trioxyde les observations que j'ai faites avec le métal formé en même temps que lui. Lorsqu'on plonge une boucle en fil de platine dans du trioxyde de thallium bien lavé, séché rapidement et fondu dans du platine rougi au préalable à blanc pour chasser le sodium apporté par l'air, et qu'on porte ensuite la boucle couverte de trioxyde dans la flamme de l'hydrogène ou d'un brûleur de Bunsen, ou dans l'hydrogène incandescent, on observe, à l'intensité près, les mêmes faits. L'analyse prismatique permet d'apercevoir la seule raie verte, soit qu'on fasse l'observation avec une fente très étroite ou avec une fente assez élargie pour faire naître un *commencement* de spectre continu ou un spectre continu *complet.*

Ainsi, point de doute : le métal et le trioxyde, obtenus en même temps à l'aide de l'électrolyse du sulfate ammoniacal purifié, fournissent le même spectre que le sulfate lui-même et formé de la raie verte unique.

J'ai transformé en sulfate la majeure partie du métal et du trioxyde de l'électrolyse. Après avoir constaté l'identité du spectre des sulfates produits ainsi, j'ai soumis séparément à l'électrolyse leur solution ammoniacale. Le métal et le trioxyde qui sont provenus de chacun d'eux ont fourni encore des spectres identiques, caractérisés par la seule raie verte. Enfin, à l'aide du nouveau métal et du trioxyde, j'ai reproduit des sulfates. Le thallium et le trioxyde de la *troisième régénération,* introduits successivement dans la flamme de l'hydrogène, dans la flamme obscure du gaz de l'éclairage, dans l'hydrogène porté à l'incandescence, et enfin dans le dard oxhydrique à la température la plus élevée possible, ont fourni, par l'analyse prismatique, un spectre formé soit d'une bande obscure, soit d'une bande lumineuse, l'un et l'autre sillonnés d'*une seule et unique raie verte,* non susceptible d'être dédoublée.

Tel est, en réalité, le spectre du *métal* contenu dans le sulfate de thallium préparé par feu Lamy.

Spectre de flamme du chlorure de thallium. — J'ai converti en sulfates la

majeure partie du métal et du trioxyde obtenus, et ces sulfates en chlorure de thallium; après lavage, il a été dissous à deux reprises dans l'eau bouillante, et la solution a été précipitée à l'acide chlorhydrique. Convenablement privé, à la trompe, de l'eau mère et introduit, à l'aide d'une boucle en fil de platine couvert d'iridium, dans la flamme de l'hydrogène pur, dans la flamme d'un brûleur de Bunsen et dans l'hydrogène porté à l'incandescence, il a fourni, par l'analyse prismatique de ces flammes, un spectre caractérisé par une raie unique verte, dans un espace obscur ou illuminé, suivant que la fente du collimateur était étroite ou plus ou moins ouverte. La boucle en fil de platine n'est pas attaquée par le chlorure de thallium; le spectre thallique disparaît avec la volatilisation du chlorure, phénomène qui ne s'observe point avec le métal et le trioxyde qui attaquent et pénètrent le platine.

Je reviendrai plus loin sur la *position* de la raie du chlorure de thallium, fixée déjà par M. Bunsen.

Abandonné sous une cloche à la dessiccation, il fixe du sodium, mais assez lentement pour ne laisser apercevoir la raie sodique qu'au bout de quatre à cinq jours d'exposition à l'abri des poussières de l'air.

Spectre de flamme du carbonate de thallium de M. Crookes. — Après avoir séparé les petites quantités de baryum et de calcium contenues dans le carbonate de thallium que m'a remis M. Crookes, ce sel, introduit dans la flamme de l'hydrogène ou dans le gaz oxhydrique, a fourni à l'analyse prismatique un spectre formé de la raie thallique et de la raie sodique. Aucune autre raie n'a été visible. J'ai exposé dans la notice précédente les motifs pour lesquels je ne suis pas parvenu à me débarrasser de cette dernière raie. Je reviendrai plus loin sur le spectre du carbonate de thallium pur.

Spectre de flamme du thallium de M. Crookes et du métal obtenu en purifiant le thallium fourni par le commerce. — J'ai exposé très au long, dans la notice

précédente, le moyen que j'ai employé pour purifier le thallium brut remis par M. Crookes. J'ai appliqué la même méthode à la préparation du thallium retiré du métal que je me suis procuré dans le commerce.

Le résultat final ayant été le même, je puis me borner à dire que le métal obtenu à l'aide de l'électrolyse du sulfate ammoniacal a fourni un spectre identique à celui du métal que j'ai préparé par l'électrolyse du sulfate ammoniacal purifié de feu Lamy. En variant les moyens de volatiliser le métal, en opérant sur *sept échantillons différents,* l'aspect spectral obscur ou illuminé, suivant la largeur de la fente du collimateur, a toujours été formé par la seule et même raie verte. Le spectre de flamme du thallium est donc bien celui décrit primitivement par MM. Crookes, Lamy, Bunsen et Kirchhoff.

J'en dirai autant du spectre du trioxyde produit en même temps que le métal par l'électrolyse du sulfate ammoniacal. La vapeur de ce trioxyde, obtenu à la température voisine du point de fusion de l'iridium, n'a fourni, à l'analyse prismatique, que la raie verte unique sur fond obscur ou illuminé, suivant la largeur de la fente et la partie de la vapeur considérée.

Cette conclusion est confirmée par les observations que j'ai faites sur le spectre de flamme du chlorure, du bromure et de l'iodure, obtenus à l'aide du sulfate qui a servi à la production du thallium et de son trioxyde. En effet, le spectre de ces trois composés thalliques est identique à celui du métal retiré du sulfate et identique au spectre du sulfate du chlorure et du métal de Lamy.

Mes recherches sur le bromure et sur l'iodure m'ont permis de constater que ces composés n'impriment pas à la flamme de l'hydrogène la teinte d'un vert intense et *pur* que l'on observe avec le métal, le trioxyde, le sulfate et le chlorure. A quantité égale de métal répandu dans la flamme, la teinte de celle-ci est beaucoup plus pâle, terne, virant vers le bleu. Il m'a semblé qu'à la température de la combustion de l'hydrogène et du gaz de l'éclairage dans l'air, et, à plus forte raison, à la température de l'incan-

descence de l'hydrogène par la combustion dans l'oxygène, le bromure et l'iodure sont dissociés, que le brome et l'iode sont mis en liberté et concourent ainsi à altérer la couleur propre à la flamme thallique.

Quoi qu'il en soit du fait et de la cause, le spectre thallique est le même quant à l'*unité* de raie.

Du spectre de flamme de l'hydrate, du carbonate et de l'azotate thalleux obtenus directement à l'aide du métal pur. — J'ai voulu pousser mes investigations aussi loin que possible. Dans ce but, j'ai transformé en hydrate, en carbonate et en azotate thalleux une partie du métal cristallisé en larges feuillets, obtenu par l'électrolyse du sulfate pur. Dans la notice précédente, j'ai indiqué les moyens employés à cet effet.

J'ai eu l'occasion de constater aussi l'identité du spectre de l'hydrate, du carbonate et de l'azotate thalleux avec le spectre du métal dont ils sont provenus. J'ai reconnu en même temps qu'au moment de leur production, l'hydrate et le carbonate contenaient du sodium qu'ils avaient probablement emprunté à l'air qui a servi à l'oxydation du métal, tandis que la solution de l'azotate ne présentait pas la raie sodique immédiatement après la dissolution du métal dans l'acide azotique pur; mais qu'abandonné à l'évaporation spontanée, l'azotate cristallisé donnait la raie sodique, à l'égal du carbonate cristallisé, et qu'il suffisait de les redissoudre et de précipiter leur solution par l'alcool anhydre pour les priver de sodium au point de ne plus donner le spectre sodique en même temps que le spectre thallique.

Des travaux qui précèdent, je conclus que le spectre de *flamme* du thallium et des composés qu'il est possible d'obtenir dans un degré de pureté suffisant, est formé exclusivement de la seule raie à laquelle on doit la découverte de ce métal.

Du spectre électrique du thallium et de ses principaux composés. — J'ai commencé cette étude par l'observation du spectre électrique du sulfate et du

chlorure thalleux, obtenus à l'aide du sulfate de Lamy. On a fait éclater une étincelle d'induction, d'une bobine avec condensateur, donnant des étincelles de 5 centimètres de longueur, entre des sphéroïdes de platine placés de 2 à 3 millimètres de distance, et enveloppés de sulfate ou de chlorure fondu ou humecté. En opérant avec ces composés fondus, l'étincelle est *à peine* colorée en vert; elle est au contraire d'un vert pur et très intense lorsque le sulfate et le chlorure sont mouillés de leur solution. Par l'analyse prismatique de l'étincelle thallifère éclatant, soit dans le sens vertical, soit dans le sens horizontal, et en se servant d'une fente suffisamment *étroite,* l'espace spectral est formé d'une bande *obscure,* sillonnée d'une raie *unique,* d'un vert pur peu intense avec le sulfate et le chlorure fondus, et d'un vert pur et d'une intensité extrême lorsque ces composés sont maintenus humides.

Dans les conditions indiquées, c'est-à-dire avec les sulfate et chlorure purifiés et l'intensité des phénomènes électriques donnée ci-dessus, la *raie sodique* et *les atmosphériques font complètement défaut.*

Pour m'assurer de la cause réelle de l'absence de la raie sodique et des raies atmosphériques, j'ai substitué aux sphéroïdes en platine couverts de sulfate ou de chlorure, des sphéroïdes en platine pur, fixés également de 2 à 3 millimètres l'un de l'autre. Après avoir fait éclater une série d'étincelles et avoir constaté l'apparition de la raie sodique et des principales raies atmosphériques *sans interrompre le courant,* j'ai enduit successivement les sphéroïdes d'une pâte *liquide* de sulfate et de chlorure purs. Au moment même de la coloration *verte* des étincelles, l'espace spectral, qui était plus ou moins lumineux par les raies atmosphériques, est devenu obscur, les raies atmosphériques et la raie sodique ont disparu et ont été remplacées par une seule raie fortement colorée en vert pur. Les radiations thalliques de l'étincelle éteignent la raie sodique et les raies atmosphériques. Ce pouvoir d'extinction est réel, quoique très limité.

En enduisant des sphéroïdes en platine de sulfate thalleux humecté et sur

lequel on a condensé, en l'exposant à l'air, sous une cloche, une quantité suffisante de sodium pour faire apparaître d'une manière persistante la raie sodique dans le spectre thallique de *flamme,* le spectre thallique *électrique* présente, quoique à un *faible* degré, la raie sodique. Les raies atmosphériques *apparaissent* ou *disparaissent* suivant l'intensité relative des phénomènes électriques.

L'étincelle dissocie le sulfate et le chlorure thalleux ; on constate, en effet, qu'après son passage ces composés sont fortement noircis et couverts de peroxyde de thallium.

J'ai contrôlé le spectre électrique thallique fourni par le sulfate et le chlorure thalleux préparés avec le sulfate de Lamy purifié, en me servant successivement de *sulfate,* de *chlorure,* de *bromure,* d'*iodure,* de *carbonate,* d'*azotate* préparés par moi, avec le thallium qui m'a été remis par M. Crookes et avec le thallium que j'ai acquis dans le commerce. En employant ces composés à l'état de pureté parfaite, j'ai observé identiquement le même spectre formé d'une raie verte unique. C'est l'azotate thalleux, produit en dissolvant le métal de l'électrolyse dans l'acide azotique distillé à l'instant même dans le platine, qui a fourni le plus rapidement, le plus sûrement le spectre électrique, formé d'une raie unique, avec le maximum d'intensité colorante. L'intensité lumineuse est telle qu'il est indispensable de rétrécir fortement la fente du collimateur pour se mettre à l'abri de l'apparition d'un spectre continu partiel, surtout en faisant l'observation à l'aide d'une étincelle éclatant dans le sens vertical. En opérant à l'aide d'une solution préparée à l'instant par l'action du métal sur l'acide azotique, sur laquelle on fait éclater l'étincelle, on est certain de ne faire apparaître ni spectre continu, ni raies atmosphériques, ni d'autres raies que la raie thallique verte unique. En employant de l'azotate thalleux contenant une petite quantité d'azotate d'*argent,* on observe également la raie thallique unique. Les raies caractéristiques de l'argent font défaut. En ce qui concerne le spectre électrique du *métal* thallium, j'ai institué les recherches suivantes :

Après avoir couvert *complètement* de thallium *pur* fondu, des sphéroïdes de platine ou de petits cônes de charbon de cornue purifié, terminés en pointe, récemment rougis et engagés par leur base dans un fil épais de platine, je les ai disposés *horizontalement,* à une distance de *deux* à *trois* millimètres l'un de l'autre, devant la fente du collimateur du spectroscope Steinheil et j'ai fait passer successivement une *étincelle d'induction,* une *décharge* ou un *courant d'une pile* donnant, *après contact préalable,* un arc de longueur égale à la distance entre les deux pointes, c'est-à-dire 2 à 3 millimètres.

L'analyse prismatique de l'*étincelle* ou de la décharge m'a fait constater un espace spectral obscur, sillonné de la raie verte thallique, avec une raie sodique très affaiblie, *privé* ou *accompagné* de raies atmosphériques suivant l'intensité relative de l'étincelle ou de la décharge.

Dans l'espace spectral, fourni par l'analyse prismatique de l'*arc électrique,* j'ai constaté l'apparition de la raie thallique intensément colorée en vert, ainsi qu'une *faible* raie sodique, mais nulle trace de raies atmosphériques, ni d'autres raies, quelles qu'aient été l'*intensité* et la *direction* du courant.

Au moment de l'exécution de ces expériences, l'analyse prismatique d'une forte étincelle permettait d'apercevoir dans l'espace spectral, à côté des raies atmosphériques, la raie sodique intensément colorée.

Ainsi *dans l'air,* le spectre électrique du thallium métallique est le même que celui du chlorure, de l'oxyde, du sulfate, de l'azotate, etc., de ce métal. Comme le chlorure, l'azotate et le sulfate de thallium se dissocient sous l'influence de l'étincelle et qu'il se produit dans ce cas de l'oxyde noir de thallium, on peut se demander si, en opérant dans l'air, on a bien le spectre du métal et non pas celui de l'oxyde.

Pour me renseigner à ce sujet, j'ai repris les expériences en opérant dans un tube de verre dur, large de *quatre* et long de *dix* centimètres, rempli d'hydrogène pur. J'avais eu soin de chauffer dans un courant d'hydrogène le thallium fondu et coulé en cylindres terminés en pointe ou du

thallium adhérent aux sphéroïdes de platine et aux cônes de charbon purifié, de manière à rendre le métal très brillant et à entraîner du thallium avec l'hydrogène dégagé. Au point de vue du spectre thallique, les résultats ont été les mêmes : j'ai constaté, en effet, qu'avec une étincelle de faible intensité, l'espace spectral est sillonné d'une raie verte unique. On n'aperçoit *ni raie sodique, ni aucune autre raie.* L'espace spectral de *fortes décharges* est sillonné de *trois* raies : une d'un rouge pâle, à contours nets, située à 36^d; une deuxième d'un vert pur et intense, la raie thallique, à 65^d5, et une troisième d'un vert bleuâtre très pâle, nuageuse, 85^d0 du micromètre du spectroscope Steinheil. Or, les raies 36^d0 et 85^d0 correspondent à C et à F des raies de von Fraunhofer; elles appartiennent à l'hydrogène dans lequel la décharge a eu lieu. Après avoir constaté ces faits, j'ai cherché à découvrir la raie bleue 118.6, appartenant également à l'hydrogène, mais tous mes efforts sont restés impuissants, même en changeant l'analyseur et la direction des pôles.

En me servant du spectroscope de M. Hilger, muni de ses six prismes, l'analyse prismatique de l'arc électrique *faible* ou *intense,* éclatant entre les cônes de charbon de cornue couverts de thallium, ne m'a permis de constater la présence que de la raie *unique* thallique, quoique j'aie répandu ainsi dans l'hydrogène une quantité de vapeur de thallium suffisante pour couvrir *rapidement* la partie supérieure du tube servant de réservoir, d'un miroir très brillant de métal, et obscurcir, au point de rendre opaques, en très peu de temps, les parois du tube.

Dans le spectre de l'arc électrique thallique d'une pile formée de trente éléments de Bunsen du plus grand modèle, l'intensité colorante de la raie verte est singulièrement affaiblie par l'illumination de l'espace spectral, due à la production d'un spectre continu intense. Pour bien reconnaître la raie, on est obligé de rétrécir la fente du collimateur près de son point de fermeture. L'intensité lumineuse de l'espace spectral dépasse de beaucoup l'illumination, si considérable déjà, que l'on constate dans l'espace spectral

de la vapeur de thallium portée par le chalumeau oxhydrique au point de fusion de l'iridium. *Les raies de l'hydrogène, et même d'autres raies, pourraient donc exister sans que l'œil soit capable d'en constater la présenee.* Je ne puis guère comparer l'intensité lumineuse de l'espace spectral de l'arc voltaïque thallique qu'à l'intensité lumineuse de l'espace spectral que l'on constate en dirigeant sur la *surface du soleil* le collimateur d'un spectroscope *à faible pouvoir absorbant.* Dans cette condition, en effet, en se servant du spectroscope Steinheil, il m'est impossible d'apercevoir les raies de von Fraunhofer, quelque rétrécie que soit la fente du collimateur du spectroscope.

En se tenant dans les conditions de la possibilité de l'observation PAR LA VUE, je dois dire que le spectre électrique du thallium se compose *d'une raie unique, non susceptible d'être dédoublée,* absolument comme le spectre de flamme de ce métal, et que *l'électricité n'est pas plus en état de le dissocier que la chaleur.*

Comme des observateurs ont constaté un spectre thallique électrique compliqué en employant du thallium qu'ils n'avaient pas préparé eux-mêmes, je crois être en droit de conclure que le métal sur lequel ils ont opéré était autre que celui que Bunsen, Lecoq de Boisbaudran et moi, nous avons employé.

Il me reste à exposer les recherches que j'ai tentées pour m'assurer si la position de la raie thallique du spectre de flamme et du spectre électrique est identique.

DE LA POSITION DE LA RAIE THALLIQUE, DU SPECTRE DE FLAMME ET DU SPECTRE ÉLECTRIQUE.

Dans ses *Spectral-analytische Untersuchungen,* M. Bunsen, dont j'ai pris les travaux comme terme de comparaison, par le motif que j'ai disposé entre autres d'un spectroscope identique au sien, a assigné à la raie thallique du spectre de flamme et du spectre électrique une différence de position

s'élevant à 0.6 de division du micromètre à projection lumineuse de son appareil. A la vérité, entre la position du centre de la raie sodique de flamme et du centre de la raie sodique électrique, les tableaux portent une différence de 0.5 division. Cette différence est, au minimum, le double de l'erreur moyenne admissible pour la mesure de la position d'une raie d'un spectre électrique, en se servant d'un micromètre à projection lumineuse. J'ai tenu à m'assurer si cette différence tient à une erreur d'observation, ou si, malgré l'unité de raie, la position de la raie thallique de flamme, de l'étincelle ou de l'arc électrique n'est pas la même. Pour résoudre cette question, j'ai institué les recherches que je vais essayer d'exposer.

En ce qui concerne le spectre thallique de flamme, dont la mobilité est grande, je me suis convaincu bientôt qu'en introduisant dans une flamme d'hydrogène, ou d'une lampe de Bunsen, placée *devant* le collimateur, du thallium ou un de ses composés, on peut commettre, sur la position de la raie, une erreur s'élevant à 0.75 de division du micromètre à projection lumineuse, suivant la position donnée à la flamme devant le collimateur, et la partie de la flamme dans laquelle le thallium est introduit. Ce fait se présente soit qu'on recherche le centre de la raie, en amenant, d'après le conseil de M. Lecoq de Boisbaudran, « *la croisée des fils alternativement de gauche à droite, ou de droite à gauche* » de ce centre, soit qu'on procède par *estime* ainsi que le pratiquent ceux qui, dans les *pesées,* au lieu de chercher l'équilibre par *addition de poids,* jugent les élongations autour du zéro par la position de la pointe de l'aiguille de la balance, au point d'arrêt *momentané.*

D'après ma longue expérience, ce système permet de faire des lectures exactes au moins au *dixième,* et avec de l'habitude, au vingtième d'une division du cadran, cette division n'eût-elle qu'un millimètre d'étendue. J'ai eu constamment recours à ce système de lecture, non seulement à cause de la rapidité de son exécution, mais surtout parce qu'il dispense de toucher à la lunette du spectroscope, dont les mouvements risquent d'entraîner le déplacement du micromètre.

Pour obtenir la fixité de position la plus grande possible de la raie thallique, j'ai été obligé de substituer à la flamme d'une lampe le dard que l'on obtient en brûlant, sous *pression constante* de 2 à 3 centimètres d'eau à l'aide du chalumeau employé par M. Mathey pour la soudure autogénique du platine, un mélange en proportion convenable de gaz de l'éclairage et d'air atmosphérique emmagasinés *séparément* sous l'eau dans de grands gazomètres.

En adaptant au chalumeau, muni de ses robinets de réglage de gaz, un ajutage de platine percé d'une ouverture d'*un demi-millimètre* de diamètre, on peut à volonté obtenir un dard *vertical, immobile* (grâce à l'emploi d'écrans), de *sept* à *dix* centimètres de hauteur et de *cinq* à *six* millimètres de diamètre, coloré en bleu foncé ou en bleu pâle, suivant le volume de l'air mêlé dans le chalumeau au gaz de l'éclairage et la pression sous laquelle les gaz s'écoulent. J'ai fixé le chalumeau sur un support à crémaillère et j'ai porté celui-ci sur la planchette gauche placée sur l'établi portant le spectroscope. J'ai décrit cette planchette dans l'introduction de mes *Recherches spectroscopiques*.

Le chalumeau a été disposé devant le collimateur de manière à faire coïncider exactement le *bord droit* du dard avec l'axe du collimateur. J'ai réalisé cette coïncidence en recherchant la position dans laquelle on aperçoit, dans l'espace spectral, un commencement de spectre continu par l'introduction d'une boucle en fil fin de platine dans le dard. Après avoir réglé la cinquantième division du micromètre du spectroscope Steinheil sur le D des raies de von Fraunhofer, j'ai mis un *point* du bord droit en contact successivement avec du thallium, du chlorure, du sulfate, de l'azotate de ce métal adhérent à une boucle en fil fin de platine. J'ai amené ce contact en plaçant le porte-objet sur la planche de droite, décrite également dans l'introduction, et en faisant mouvoir lentement celle-ci à l'aide de la vis sans fin. Le pas de la vis étant très fin, on est certain de ne pénétrer que d'une fraction de millimètre dans le dard. Cette faible pénétration est indispensable, à

cause de la grande volatilité du métal et de ses composés, pour obtenir une mince lame de vapeur thallique. D'ailleurs, si l'on pénètre trop avant dans le dard, la provision thallique adhérente à la boucle est épaissie avant que le pointage soit terminé.

Pour me mettre à l'abri d'erreurs provenant de la position donnée au dard, j'ai eu soin de *déplacer* et de *replacer, après chaque mesure de position,* le dard et le porte-objet, en laissant le réticule en place. Je pouvais évaluer par *estime,* de 0^d05 à 0^d10 près, la différence entre le centre de la raie thallique après les déplacements et les remplacements successifs. Ces déplacements et ces remplacements s'exécutent, du reste, facilement et rapidement, grâce aux planchettes qui se meuvent à l'aide de vis sans fin.

En opérant dans une chambre obscure, j'ai obtenu les positions suivantes pour la raie du spectre de *flamme* D = 50^d00 :

		Différence de la moyenne.
Métal	65^d40	— 0^d10
	65.25	— 0.25
	65.60	+ 0.10
Chlorure	65.60	+ 0.10
	65.45	— 0.05
	65.65	+ 0.15
Sulfate	65.30	— 0.20
	65.45	— 0.05
	65.60	+ 0.10
Azotate	65.55	+ 0.05
	65.70	+ 0.20
	65.40	— 0.10
Moyenne	65^d50	

La moyenne est donc 65^d50, avec un écart moyen de ± 0^d125, égal à celui que l'on constate dans la mensuration des raies de von Fraunhofer. Je dirai même que la mesure du *centre* d'une raie brillante fixe m'a semblé plus facile et susceptible d'une plus grande exactitude que celle d'une des raies de von Fraunhofer.

Pour la mesure de la position de la raie du spectre électrique du thal-

lium, j'ai substitué au dard immobile, successivement, une étincelle *courte* d'une bobine sans condensateur, éclatant entre de gros fils de platine terminés par des sphéroïdes en iridium pur, recouverts abondamment soit de thallium, soit de chlorure, et un arc électrique *court,* éclatant entre de petits cônes de charbon de cornue purifié, recouverts également abondamment de thallium ou de chlorure. J'ai posé le porte-objet isolé sur la planchette de droite devant le collimateur, à une hauteur convenable. J'ai disposé horizontalement les fils de platine terminés en sphéroïdes et les cônes de charbon recouverts. En faisant mouvoir la vis sans fin de la planchette de droite, j'ai amené exactement dans l'axe du collimateur le centre de l'espace séparant ces sphéroïdes et les cônes, et j'ai inscrit des repères sur cette planchette et l'établi portant le spectroscope, afin de pouvoir ramener toujours à la même position le centre de l'espace compris entre les pôles.

Après avoir mis la 50ᵉ division du micromètre en coïncidence avec D des raies de Fraunhofer, on a établi le courant par le contact préalable des cônes, et j'ai amené le réticule sur le centre de la raie thallique produite. Tout en laissant continuer les étincelles, j'ai fait mouvoir la vis sans fin de la planchette de droite pour *déplacer* les sphéroïdes et les cônes, de manière à faire disparaître la raie thallique. On a ramené ensuite, à l'aide de la vie sans fin, le centre de l'espace compris entre les sphéroïdes et les cônes à sa position première, ce qui s'est effectué rapidement en avançant la planchette sur le repère inscrit sur l'établi. J'ai évalué par *estime* la position du réticule, qui était resté immobile, par rapport au centre de la raie thallique reproduite. Entre chaque déplacement et remplacement, je me suis assuré par le passage d'un rayon de lumière solaire que la 50ᵉ division de l'échelle coïncidait bien avec le D des raies de Fraunhofer. Dans un temps relativement court, j'ai pu amener *cinq fois* la disparition et la réapparition de la raie thallique et mesurer ainsi l'écart dans la position du centre de cette raie.

J'ai, du reste, contrôlé les observations faites par cette méthode en cherchant le déplacement qu'éprouve le centre de la raie en répétant la mensuration dès l'instant de l'apparition de la raie, jusqu'à sa disparition par suite d'un mouvement successif en *avant* et en *arrière* de l'espace compris entre les sphéroïdes et les cônes enduits de thallium ou de l'un de ses composés.

J'ai reconnu ainsi que pour une distance de 5 à 6 millimètres entre les pôles, le déplacement est insensible pour les deux tiers de cette longueur; il se confond avec l'erreur que l'on commet dans l'évaluation de la position qu'occupe, par rapport au centre de la raie, le réticule qui la détache en noir sur celle-ci.

Voici les résultats des observations, très fatigantes pour la vue, que j'ai effectuées dans une chambre obscure :

A. Dans le centre de l'étincelle, longue de 3 à 5 millimètres.

		Différence de la moyenne.
1° Métal	65d60	+ 0d10
	65.45	— 0.05
	65.55	+ 0.05
	65.40	— 0.10
	65.55	+ 0.05
2° Chlorure	65.45	— 0.05
	65.60	+ 0.10
	65.50	+ 0.00
	65.40	— 0.10
	65.65	+ 0.15

B. Au centre de l'arc électrique, long de 3 à 4 millimètres.

		Différence de la moyenne.
1° Métal	65d35	— 0d15
	65.55	+ 0.05
	65.60	+ 0.10
	65.45	— 0.05
	65.55	+ 0.05
2° Chlorure	65.70	+ 0.20
	65.45	— 0.05
	65.40	— 0.10
	65.55	+ 0.05
	65.50	+ 0.00
Moyenne. . . .	65d51	

La moyenne des mesures est donc $65^{d}51$, avec un écart moyen de $\mp 0^{d}085$. La moyenne des mesures de la position de la raie thallique de flamme étant $65^{d}50$, avec un écart moyen de $\pm 0^{d}125$, on doit conclure à l'identité de position de la raie thallique électrique et de la raie thallique de flamme.

En me servant du grand spectroscope de M. Hilger, muni de ses six prismes de spath d'Islande, et prenant *pour repère le spectre solaire,* j'ai constaté, *avec une certitude complète,* l'identité de position de la raie thallique observée *successivement* dans le *dard* oxhydrique et dans l'*arc* électrique thallifères.

Depuis l'exécution de ces mesures et la rédaction de cette notice, j'ai eu l'occasion de soumettre les observations qui précèdent à un nouveau contrôle. MM. Liveing et Dewar ayant mis gracieusement à ma disposition le nouveau spectroscope à vision directe imaginé par eux, je me suis empressé de me servir de cet excellent instrument pour vérifier la position respective de la raie thallique de flamme et de la raie électrique; j'ai constaté ainsi l'*identité de position des deux raies*.

Il en est donc du thallium comme du carbone et du potassium, dont les raies de flammes et les raies électriques occupent respectivement la même position dans l'espace spectral.

J'ai soumis à une revision, en collaboration avec M. Depaire, les faits consignés ci-dessus, et notamment les observations relatives à l'unité de raie et de position du spectre thallique de flamme et du spectre thallique électrique, à l'extinction d'un faible spectre sodique calorifique, en d'autres termes, à la non-visibilité de la raie D, sous l'influence des radiations thalliques calorifiques.

Nous avons effectué ces observations en employant, d'une part, du thallium métallique, du trioxyde, du chlorure, du bromure, de l'azotate et du sulfate ayant servi aux recherches exposées ci-dessus, et, d'autre part, en y consacrant du sulfate de thallium préparé par M. Depaire.

Pour exécuter ce contrôle, nous avons eu successivement recours à un spectroscope monoprisme et à un spectroscope biprisme de flint de Duboscq; à un spectroscope biprisme en quartz de Hilger; à un spectroscope de Hilger muni d'un réseau Chapmann; enfin, à un spectroscope à vision directe de Liveing et Dewar dont le pouvoir dispersif est égal au spectroscope Duboscq muni de cinq prismes de 60°. Quel qu'ait été le composé thallique employé, que nous ayons examiné le spectre thallique calorifique dans l'air, ou le spectre thallique électrique dans l'hydrogène, les résultats observés ont été identiquement les mêmes que ceux exposés ci-dessus.

Nous avons trouvé le spectre thallique calorifique et le spectre thallique électrique composés d'une raie unique d'un vert intense, tels que Bunsen les indique dans ses Nouvelles recherches, et nous avons constaté l'identité de position de cette raie unique dans les deux spectres. En nous servant d'un spectroscope muni d'un réseau, en remplacement des spectroscopes à prismes, nous ne sommes pas parvenus à dédoubler ou à opérer le double renversement de la raie thallique.

Nous avons contrôlé ces résultats dans un arc électrique de 2 1/2 centimètres de longueur sur 8 millimètres de diamètre, jaillissant entre des électrodes de carbone pur. Ce contrôle nous a permis de faire les observations suivantes.

A. En ce qui concerne l'aspect de l'arc électrique thallifère :

En faisant tomber, à l'aide d'une aiguille de carbone pur, dans le cratère d'où jaillit l'arc, du thallium ou un composé de ce métal tel que le chlorure ou le sulfate, mais de préférence un globule de métal, on constate : 1° que la couleur bleu foncé du fuseau devient instantanément d'un *bleu pâle;* 2° que la partie de l'enveloppe du fuseau qui est rouge, devient d'un *blanc éblouissant;* 3° que l'enveloppe externe rose du fuseau se colore en *vert intense.*

En répétant l'introduction du métal dans l'arc au point de répandre dans

l'air des flots de vapeurs thalliques fort dangereuses à respirer, nous avons reconnu la parfaite exactitude des observations ci-dessus.

A la température de l'arc, la vapeur du thallium semble donc être d'un bleu pâle ou d'azur. La couleur de la première et de la seconde enveloppe est corrélative à la température de chacune d'elles, températures inférieures à celle du fuseau.

B. En ce qui concerne le spectre de l'arc carboné thallifère :

A l'instant même de l'introduction du thallium dans l'arc, on constate que l'intensité lumineuse des raies carbonées, variable du reste suivant la distance entre l'arc et le collimateur, s'accentue notablement, mais que cette intensité lumineuse est incomparablement inférieure à celle de la raie thallique d'un vert très vif et intense qui vient se juxtaposer entre les raies vertes carbonées relativement livides. La position de la raie thallique, interposée et juxtaposée, est exactement celle qu'elle occupe dans le spectre de flamme et dans le spectre électrique thalliques. Tous les efforts que nous avons faits pour nous assurer de l'apparition d'autres raies, soit en deçà, soit au delà de la raie verte thallique proprement dite, sont restés impuissants. En nous servant du spectroscope Hilger, muni du réseau Chapmann, nous ne sommes pas parvenus à effectuer le dédoublement de la raie thallique ni à en opérer le double renversement, fait qu'on réalise si facilement pour D dans l'arc électrique sodique.

L'observation du spectre thallique calorifique ou électrique faite *par la vue* ne permet donc de reconnaître qu'une raie unique, verte. Ce métal n'est pas susceptible d'être dissocié en d'autres corps par les forces dont nous disposons actuellement. Il constitue une individualité à part, comme les autres corps qui ont fait l'objet de mes investigations.

DU RAPPORT PROPORTIONNEL

ENTRE

L'ARGENT ET LE CHLORURE DE POTASSIUM

INTRODUCTION.

Depuis que j'ai eu l'honneur de présenter à l'Académie mon mémoire intitulé : *De la détermination du rapport proportionnel entre l'argent, les chlorures et les bromures* [1], il a paru plusieurs travaux qui m'ont engagé à soumettre à une vérification nouvelle quelques-uns des résultats consignés dans ce mémoire, ainsi que la conclusion que j'en ai déduite, notamment l'incommensurabilité des rapports des poids atomiques. Je vais essayer de résumer ces recherches dans cette introduction et d'apprécier les objections, les doutes et les hypothèses qui ont été présentés.

Parmi les travaux publiés, je citerai en première ligne les recherches de mon illustre et vénéré maître Dumas, exécutées en grande partie sous mes yeux, sur la présence de l'oxygène dans l'argent métallique [2]. Malgré la réserve extrême mise par Dumas dans la conclusion qu'il a tirée du fait constaté par lui, les partisans de l'hypothèse de Prout y ont vu immédiatement la confirmation de leur idée préconçue. Je l'ai déjà dit ailleurs, ils ne

[1] Ce mémoire a été présenté à la classe des sciences de l'Académie dans la séance du 6 août 1876, et inséré dans le tome XLII, publié en 1881.

[2] *Annales de chimie et de physique*, 5e série, t. XIV, p. 289. Paris, 1878.

se sont pas aperçus que si le fait de la présence de l'oxygène dans l'argent, sous un état donné, permet jusqu'à un certain point d'expliquer l'absence de concordance entre l'expérience et le calcul de la composition du chlorure et de l'iodure d'argent, ce fait ne peut donner la raison pour laquelle la composition du bromure d'argent, déterminée à l'aide d'une partie du métal employé à la synthèse de l'iodure, y est conforme, et moins encore la raison pour laquelle la *synthèse de l'azotate d'argent* conduit à un chiffre supérieur de beaucoup à celui que présuppose l'hypothèse de Prout. La présence de l'oxygène dans l'argent ne peut expliquer davantage le motif pour lequel, lors de la détermination du rapport proportionnel entre l'argent, les chlorures et les bromures de potassium, de sodium et d'ammonium, il reste constamment de l'*argent libre,* après la double décomposition opérée sur des masses pesées conformément à l'hypothèse du chimiste anglais. C'est évidemment le contraire qu'on devrait observer. En effet, si cette hypothèse constitue une vérité naturelle, la présence de l'oxygène dans l'argent doit avoir pour conséquence nécessaire, fatale, une diminution de la quantité d'azotate de ce métal par rapport à celle prévue par le calcul; de même, la présence de l'oxygène dans l'argent doit avoir pour effet de laisser libres du chlorure et du bromure au sein du liquide dans lequel on a opéré une double décomposition entre des quantités de métal, de chlorures et de bromures pesées dans les rapports indiqués par l'hypothèse.

Or, j'ai démontré, en ce qui concerne les chlorures et les bromures de potassium, de sodium et d'ammonium, que le contraire se présente CONSTAMMENT; je le répète, il reste toujours de l'argent libre.

Je le sais, pour expliquer le fait présenté par l'azotate d'argent, Dumas a allégué la possibilité de l'existence de l'eau ou de l'acide azotique libre dans le sel d'argent produit lors de sa synthèse, et on peut alléguer l'existence de corps étrangers dans les chlorures et les bromures de potassium, de sodium et d'ammonium employés. Ces objections sont, à mes yeux, sans

valeur en ce qui concerne l'azotate d'argent et les chlorures et les bromures d'ammonium.

En effet, j'ai constaté, ainsi que je l'ai dit expressément, que l'azotate d'argent, produit par la synthèse directe et *séché près de son point de fusion*, dans de l'air pur et sec, ne perd, par sa fusion ignée, que 1/15748 de son poids, et qu'à l'*état fondu* il est sans tension dans le vide. Ces conditions excluent la possibilité d'attribuer à la présence de l'eau ou de l'acide azotique libre l'excès de poids observé. En réalité, la différence entre le poids du sel d'argent à son point de fusion et du sel fondu est *neuf fois* moindre que celle qui existe entre le poids du sel produit et celui qu'on devrait obtenir d'après l'hypothèse de Prout. Cette différence dépasse *vingt fois* celle qu'on peut légitimement attribuer à l'erreur inévitable de l'expérience.

Parmi les échantillons de chlorure et de bromure d'ammonium soumis à l'expérience, il s'en trouve plusieurs formés exclusivement dans le platine à l'aide de l'ammoniaque toujours en *excès* (obtenue par la réduction de l'acide azotique) et par les acides chlorhydrique et bromhydrique purs.

L'ammoniaque en excès a été éliminée *à froid,* par un courant d'air pur et sec, entretenu suffisamment longtemps. Ces conditions sont inconciliables avec la présence de corps étrangers ou avec la présence d'un excès d'ammoniaque, car le chlorure et le bromure d'ammonium ainsi traités possèdent une *réaction acide* très prononcée, ainsi que j'ai eu soin de le constater et de le consigner dans l'exposé de mes travaux.

Ainsi, en se plaçant au point de vue de l'expérience et du raisonnement, il est impossible d'attribuer à la présence de l'oxygène dans l'argent les différences constatées entre l'observation et le calcul, d'après l'hypothèse de Prout, au sujet de la synthèse de l'azotate d'argent et de la détermination du rapport proportionnel entre l'argent et le chlorure et le bromure d'ammonium.

C'est pour ce motif que j'ai considéré comme inconciliable la synthèse de l'azotate d'argent avec l'hypothèse de la simplicité de rapports des poids

atomiques, et qu'en 1865 j'ai fait un appel aux chimistes pour les prier de contrôler cette synthèse. J'ai eu soin de renouveler cet appel en terminant mon mémoire sur le rapport proportionnel entre l'argent et les chlorures et bromures; j'ai signalé en outre l'opportunité qui existe de soumettre à une vérification nouvelle la détermination du rapport proportionnel entre l'argent et le chlorure d'ammonium, par l'une ou l'autre des méthodes exposées dans le travail.

Ce que je viens de dire, peut-on l'appliquer en toute certitude aux résultats fournis par la détermination du rapport proportionnel entre l'argent et les chlorures et bromures de sodium et de potassium? A mon avis, la réponse affirmative n'est pas douteuse, si l'on entend supposer dans les chlorures et bromures soumis à l'expérimentation l'existence d'une quantité de matières étrangères *connues,* suffisante pour expliquer les différences constatées entre le résultat expérimental et le calcul; si, au contraire, on admet la présence possible de *corps inconnus,* ou même si l'on suppose que le potassium, par exemple, est susceptible d'être dédoublé en plusieurs autres corps, parmi lesquels se trouverait le sodium, la réponse est tout autre.

En ce qui concerne le chlorure de sodium, Dumas [1] a constaté que le sel marin, préparé au moyen du carbonate provenant de la calcination de l'acétate de sodium, ayant subi *dix* cristallisations, laisse encore, après avoir cristallisé *quatre fois,* 1/3000 de son poids de résidu blanc fixe, par sa volatilisation; si ce chlorure avait été soumis à plusieurs reprises au traitement au chlorure d'ammonium et à l'eau que j'ai pratiqué et exposé dans une note jointe à mon mémoire : *Sur la détermination du rapport proportionnel entre l'argent, les chlorures et les bromures,* le poids des matières étrangères aurait été réduit à 1/20000 [2]. Or, il résulte des recherches con-

[1] Correspondance privée.

[2] Depuis l'exécution de ce travail, j'ai réussi à me procurer du chlorure sodique privé absolument de matières fixes, ainsi que je l'expose dans mon mémoire sur le chlorate de potassium, page 468, et dans mon mémoire sur le sulfate, le chlorure et le carbonate sodiques.

cordantes que j'ai faites à vingt années de distance, et en me servant de chlorure obtenu à l'aide de *sept* procédés différents, que l'écart entre l'expérience constante et le calcul, d'après l'hypothèse de Prout, est égal, pour le chlorure sodique, à 1/1465, et pour le bromure sodique à 1/1417. Cet écart, quoique minime, représente *quatorze fois* le poids de la matière étrangère *connue*. En effet, sauf des traces impondérables de calcium, susceptibles d'être découvertes seulement par l'analyse spectrale, sur le résidu de l'évaporation au 1/100 environ du chlorure, il est impossible de constater, par une voie quelconque, la présence d'un corps étranger au chlorure et au bromure sodiques, préparés par les méthodes employées. Mais je n'insiste point sur le sodium dont, en définitive, le poids atomique ne diffère, d'après mon expérience, que de 0.0455 d'unité du rapport simple exigé par l'hypothèse de Prout.

Quant au chlorure de potassium, ce composé soulève plusieurs questions que je vais essayer d'exposer.

Les partisans de l'hypothèse de la simplicité des rapports des poids atomiques reconnaissent que le potassium constitue une exception à la loi. M. Clarke [1], notamment, qui récemment a publié un livre fort remarquable sur les travaux exécutés sur les poids atomiques, fixe la différence à 1/10 d'unité. Dumas a attribué d'abord au potassium la valeur de 39.00; il a constaté lui-même [2] que ce chiffre n'est pas assez élevé. En réalité, il est inconciliable avec les déterminations du rapport proportionnel entre l'argent et le chlorure de potassium, *faites par lui et restées inédites,* mais dont il m'a donné connaissance, et les déterminations exécutées par moi, qui m'ont conduit successivement de 39.1350 à 39.1425. Il existe, en effet, pour le chlorure un écart constant de 1/504 et de 1/700 pour le bromure de potassium, entre l'observation et le calcul, écarts inadmissibles en consi-

(1) *A Recalculation of the atomics Weights* by Frank Wigglesworth Clarke, Washington. (Smithsonian Institution, 1882.)

(2) Correspondance privée.

dérant la limite d'exactitude à laquelle on peut atteindre dans ces déterminations bien exécutées, ainsi que je l'ai démontré.

A l'aide du chloroplatinate de potassium, je me suis procuré du chlorure potassique, ne laissant à la volatilisation que *deux cent millièmes et demi* de résidu fixe. Ce n'est donc pas à ce 1/40000 de matière étrangère qu'on peut attribuer l'écart de 1/504 ou de 1/700 constaté.

A la vérité, le chlorure et le bromure de potassium, de même que tous les composés potassiques les mieux purifiés, fournissent à l'analyse spectrale des signes persistants et parfois intenses du spectre sodique. Ce fait, reconnu d'abord par MM. Bunsen et Kirchhoff dès l'origine de l'analyse spectrale, et généralement admis par tous les chimistes, a porté M. Lockyer à croire que le potassium se dissocie sous l'influence d'une température élevée avec production de sodium et d'autres corps. Le célèbre spectroscopiste anglais pense d'ailleurs que les corps que les chimistes considèrent comme indécomposables sont susceptibles d'être dissociés par la chaleur. En se fondant sur ses travaux spectroscopiques, il admet que beaucoup de ces éléments existent à l'état dissocié dans le soleil et dans d'autres astres. Je reviendrai plus loin longuement sur ce sujet.

Je m'empresse toutefois d'ajouter qu'en émettant cette opinion, M. Lockyer n'a pas entendu conclure pour ou contre l'hypothèse de Prout [1]. On ne voit pas, en effet, ce que la dissociation possible du potassium en sodium et en d'autres corps peut avoir de commun avec l'hypothèse de la simplicité des rapports des poids atomiques. Quoi qu'il en soit des conclusions à déduire de la constance du spectre sodique observé dans les flammes des composés potassiques aussi purs que possible, j'ai cru néanmoins devoir rechercher la cause de ce fait et, après l'avoir découverte, de m'assurer s'il y a moyen d'obtenir un sel potassique dépourvu de la propriété de donner à l'état gazeux le spectre sodique, et, dans l'affirmative,

[1] Correspondance privée.

si le métal de ce sel soumis à des forces chimiques et physiques combinées peut être dissocié.

J'ai constaté ainsi que dans le chlorate de potassium le mieux purifié par les méthodes connues, le sodium existe tantôt à l'état de *silicate,* tantôt sous forme de *chlorate,* c'est-à-dire à l'*état d'impureté.* En se mettant à l'abri de l'air, *toujours sodique dans les laboratoires,* on parvient à réaliser la séparation complète du sodium, lorsque ce métal existe dans ce sel EXCLUSIVEMENT à l'*état de silicate.* Cinq ou six cristallisations, suivies chacune de lavages convenables à la trompe, effectuées sur des quantités considérables de chlorate, dans des vases de platine clos, remplis d'AIR CONFINÉ ET PURIFIÉ, *au sein de l'eau rendue alcaline par un à deux millièmes d'hydrate ou de sulfhydrate de potassium,* qui entraîne les silicates sodique et potassique, permettent de se procurer plusieurs centaines de grammes de chlorate de potassium, ne fournissant plus trace de spectre sodique, quelles que soient les précautions prises pour exclure l'air sodique lorsque le milieu dans lequel l'essai s'effectue n'en donne pas lui-même. J'ai reconnu qu'en appliquant au sulfate de sodium contenant de la silice et de l'alumine le même moyen de purification, on parvient avec une facilité extrême à le priver complètement de ces matières étrangères et à se procurer avec lui du chlorure de sodium entièrement volatil.

Quand on tente la purification sur du chlorate renfermant à la fois du sodium à l'état de silicate et de chlorate ou de tout autre sel sodique, après l'entraînement complet du silicate sodique par l'eau alcaline, on arrive à une limite de séparation pour le sodium qu'on ne saurait dépasser PRATIQUEMENT. Cette limite dépend de la quantité de sel sodique mélangée et du nombre de cristallisations subies. En effet, on échoue complètement à se procurer du chlorure de potassium dépourvu de la propriété de donner le spectre sodique à l'aide du sulfate et de l'azotate de potassium auxquels on a enlevé, par des cristallisations opérées dans de l'eau alcaline, le silicate qui y était contenu. *Cinq* cristallisations successives effectuées à l'eau

alcaline dans le platine et à l'abri des poussières de l'air, suffisent pour enlever absolument le silicate contenu dans le sulfate potassique, et *sept* cristallisations opérées après, également dans le platine et à l'abri de l'air sodique, diminuent à peine l'intensité du spectre sodique, tant du sulfate que du chlorure obtenu à l'aide de ce sel, en le chauffant avec du chlorure d'ammonium privé de sodium.

Du reste, du perchlorate de potassium formé par l'action de la chaleur sur un mélange de chlorates de potassium et de sodium *purs,* ne peut pas être privé de sodium à l'aide de lavages à l'alcool et de cristallisations successifs et alternants, au point de ne plus fournir, à l'analyse spectrale, des signes, très faibles à la vérité, mais persistants, du spectre sodique. Je ne puis pas m'étendre davantage ici sur ce sujet.

Dans les *notices* consacrées à la préparation du chlorate de potassium et aux caractères des flammes potassiques, j'indique que la couleur de la flamme d'un composé de potassium privé de sodium est d'un *bleu pâle* ou d'un *bleu foncé,* tandis qu'il est généralement admis que la couleur communiquée à la flamme de la lampe de Bunsen et de l'hydrogène par les composés potassiques dits purs, est d'un *bleu violacé.*

Je me bornerai à répéter que, si l'on observe la raie sodique dans le spectre potassique, le fait est dû à l'existence de sodium et *à l'état d'impureté* dans le composé potassique soumis à l'essai, *dans l'air non sodique.* Cette conclusion est vraie dans la limite de température de la lampe de Bunsen, de celle du dard du chalumeau oxhydrique ou oxycarbohydrique capable d'amener et de maintenir l'iridium et le rhodium en pleine fusion.

Après avoir constaté que le sodium qui apparaît dans les flammes potassiques ne provient pas de la dissociation du potassium, j'ai cherché néanmoins si, en combinant des forces chimiques et physiques, il est possible de dissocier le potassium. Me fondant sur les analogies, j'ai pensé que si, en réalité, ce métal est un corps composé, il doit se faire, par l'action de la chaleur sur le chlorate de potassium pur, lors de la formation du per-

chlorate et du chlorure, un partage entre le chlore, l'oxygène et les métaux constitutifs du potassium. Le rapport du chlore au métal dans le chlorure, et le rapport du chlore au métal dans le perchlorate produits, doivent être différents, comme c'est le cas lorsqu'on soumet à l'action de la chaleur les chlorates de potassium et de sodium mélangés. En effet, dans cette condition, le sodium passe *exclusivement* à l'état de chlorure et il se forme du perchlorate et du chlorure potassiques en rapport avec la quantité de chlorate potassique employée et le degré de chaleur utilisé.

Ainsi que je l'expose dans les *notices* consacrées à ce sujet, le chlorure de potassium formé par la décomposition *totale* du chlorate, et les chlorures formés lors de la transformation du chlorate en perchlorate, et enfin lors de la décomposition subséquente de ce perchlorate, *sont identiques sous tous les rapports physiques et chimiques.* Privés complètement de sodium, ils colorent en *bleu foncé* la flamme de la lampe de Bunsen, de l'hydrogène, du dard oxhydrique, brûlant dans l'*air pur;* leur *spectre* et leur *rapport proportionnel* avec l'argent sont absolument les mêmes, ainsi que je le prouve plus loin.

Sans nul doute, il n'y a pas plus de dissociation du potassium dans les conditions que je viens de faire connaître, qu'il n'y a production de spectre sodique lorsqu'on opère sur un composé potassique ne renfermant pas de sodium à l'état d'impureté.

Il y a un quart de siècle déjà, j'ai retiré du chlorure de potassium du chloroplatinate, et j'ai constaté alors que le rapport proportionnel de ce composé est le même que celui du chlorure obtenu par la calcination du chlorate. Lorsque j'étais parvenu à me procurer le chlorure potassique, ne laissant à la volatilisation aucune trace de résidu et ne donnant plus le spectre sodique, j'ai voulu m'assurer de nouveau, à l'aide de ce chlorure de potassium pur, si ce composé est susceptible de se dissocier par l'action du chlorure platinique. Dans ce but, j'ai transformé ce chlorure alcalin, par précipitation fractionnée, en chloroplatinate, en me mettant autant

que possible à l'abri de l'air sodique. Dans la *notice* consacrée à ce sujet, j'expose avec les détails nécessaires la série des longues opérations exécutées dans ce but. Je suis arrivé à ce résultat, que le chlorure de potassium, retiré du premier, du deuxième, du troisième et du quatrième quart de la masse considérable mise en expérience, est *le même tant au point de vue physique qu'au point de vue chimique.*

Par suite de traces de sodium amenées par l'air lors de la préparation du chlorure platinique, la coloration communiquée aux flammes par les chlorures alcalins est d'un *bleu très légèrement violacé,* au lieu d'être d'un bleu foncé, comme c'était le cas avant leur combinaison avec le chlorure platinique. Quoique ne laissant aucun résidu à la volatilisation, ils donnent néanmoins, d'une manière persistante, un très faible spectre sodique. *Leur rapport proportionnel avec l'argent est identique et absolument le même que le rapport proportionnel du chlorure du chlorate et du chlorure du perchlorate ne donnant aucun spectre sodique.*

Ainsi que je l'avais prévu, et Dumas a partagé cette opinion [1], j'ai échoué dans toutes les tentatives que j'ai faites pour dissocier le potassium. En m'en tenant à mon expérience, je suis autorisé à considérer ce métal comme n'étant pas susceptible d'être dissocié ni par la voie chimique, ni par la voie physique, et à attribuer à la masse invariable qui entre en combinaison, c'est-à-dire au caractère spécifique de la matière ou son individualité, l'écart observé entre l'expérience et le calcul d'après l'hypothèse de Prout. Enfin, il résulte de mes recherches que la transformation par la chaleur du chlorate de potassium absolument pur en chlorure et perchlorate, et la transformation subséquente en chlorure du perchlorate produit, peuvent s'effectuer, en l'absence de causes perturbatrices, telles que la présence de certains corps étrangers, *sans mettre trace de chlore ou d'oxyde potassique en liberté.* J'ai mis tous mes soins à mettre ces deux faits hors de

[1] Correspondance privée.

doute, d'autant plus qu'il y a un tiers de siècle j'ai échoué complètement dans les tentatives que j'ai faites dans ce sens. L'action de la chaleur seule sur le chlorate et le perchlorate suffit donc pour prouver que le rapport du chlore au potassium dans le chlorate, le perchlorate et le chlorure de potassium est le même et est représenté par une *constante,* et que la loi des proportions définies est une loi mathématique, ainsi que je l'ai démontré, par la voie de l'action chimique, dans mes *Nouvelles recherches sur les lois des proportions chimiques.*

La valeur vraie du rapport proportionnel entre l'argent et le chlorure de potassium dépend évidemment des matières mises en expérience. Ainsi que je l'ai dit en commençant cette introduction, lorsque mon illustre maître Dumas eut constaté la présence de l'oxygène dans l'argent solidifié, j'ai, *sur le désir formel qu'il m'en a exprimé,* soumis à une revision minutieuse les méthodes pratiquées antérieurement par moi pour préparer le métal ayant servi à mes expériences. Ayant conservé une assez grande quantité de l'argent obtenu à l'aide de ces méthodes, j'y ai cherché les matières étrangères qui pouvaient y être contenues, et notamment l'oxygène. J'ai recherché de plus des moyens simples, capables d'éliminer les substances étrangères fixes rencontrées et des procédés pouvant conduire directement à l'argent dépouillé entièrement de ces corps et d'oxygène. Ce travail a été fort long, très laborieux et très délicat à exécuter. Les résultats en sont consignés dans un mémoire spécial, inséré en tête de ces recherches; il est intitulé De l'argent. Ils confirment les faits exposés dans mes *Recherches sur les rapports réciproques des poids atomiques* et dans mes *Nouvelles recherches sur les lois des proportions chimiques.* J'ai dit, dans ce premier travail : « L'argent pur se fond et se maintient fondu dans l'air, à une température suffisante pour se volatiliser, sans se couvrir de taches ou de coloration quelconque et sans donner de vapeur colorée. » Je n'ai rien à changer à ces caractères; ils sont absolument vrais, et le métal employé à mes anciens travaux les réalise complètement.

Les méthodes pratiquées par moi, et notamment les affinages successifs du métal au chalumeau aérhydrique ou au dard oxhydrique et les décapages alternant avec les affinages, éliminent parfaitement les matières étrangères *fixes,* amenées par les vases et les agents chimiques employés. Mon attention a été spécialement portée sur la présence du *silicium*, de l'*aluminium,* du *cuivre,* du *fer,* du *potassium* et du *sodium,* qui existent presque toujours dans le métal soit pulvérulent, soit fondu, et que des affinages et des décapages alternants séparent complètement, ainsi que je l'expose dans le mémoire.

J'ai saisi cette occasion pour rechercher si l'argent, *privé absolument de sodium* par la voie de l'affinage au chalumeau aérhydrique, porté ensuite à l'ébullition dans le dard oxhydrique, fournit le spectre sodique. *En opérant dans de l'air n'imprimant aucun caractère sodique au dard oxhydrique, j'ai constaté, avec certitude, qu'à la température de la fusion de l'iridium il est impossible de faire apparaître la raie sodique à l'aide de la vapeur d'argent pur. Il en est de même dans l'étincelle, la décharge ou l'arc électrique, éclatant, dans l'*AIR NON SODIQUE, *entre des électrodes d'argent pur.* Par ces moyens, ce métal ne peut pas être dissocié en sodium et en d'autres corps. J'OSE AFFIRMER CETTE CONCLUSION.

L'argent fondu dissout l'oxygène, l'azote, l'hydrogène, les oxyde et anhydride carboniques, et en se solidifiant peut en retenir des quantités *très variables,* suivant les conditions dans lesquelles le métal s'est refroidi et suivant l'*état* qu'on lui a donné lors de sa solidification.

Au chalumeau *aérhydrique,* c'est-à-dire *dans un dard formé d'hydrogène pur et d'air,* l'argent, *privé de gaz,* se fond partiellement d'abord, complètement ensuite, sans que sa surface s'élève visiblement et laisse apparaître la moindre bulle gazeuse.

En chauffant dans le même dard l'argent gazéifère, quel que soit le gaz contenu, en se fondant, *sa surface* se soulève pour laisser échapper ensuite une ou des bulles gazeuses, quelquefois avec projection de métal ; immé-

diatement après ce dégagement, sa surface s'affaisse en laissant une *dépression*. Il y avait donc dans le métal une cavité remplie de gaz. Après avoir découvert ce caractère différentiel entre l'argent pur *non bulleux* et l'argent pur *bulleux*, j'ai mis tous mes soins à appliquer ce moyen d'investigation à tous les échantillons d'argent dont j'avais utilisé une partie à mes *anciens* travaux et au métal obtenu lors de la revision des différents modes de préparation de l'argent pur. Ayant constaté ainsi la présence de gaz dans *quelques-uns des échantillons*, j'ai pris la résolution de soumettre *cinq* échantillons de l'argent *ancien* et *quatre* échantillons de l'argent *nouveau* à une température relativement élevée et fixe, successivement à l'action de l'*hydrogène* et à l'action de l'*air*. En agissant ainsi, j'avais pour but d'éliminer, par *diffusion*, l'oxygène et les gaz contenus dans l'argent, en transformant l'oxygène en eau, et de substituer ensuite à l'hydrogène de l'air atmosphérique. Ces expériences ont nécessité de fort nombreuses pesées. En effet, on a dû constater : 1° le poids de l'argent préalablement rougi et refroidi ensuite dans l'air ; 2° le poids de l'argent maintenu à température convenable pendant un temps assez long dans un courant lent d'hydrogène; 3° le poids de l'argent porté à la même température dans l'air; 4° le poids de l'eau résultant de la transformation de l'oxygène contenu dans le métal chauffé dans l'atmosphère d'hydrogène.

L'exécution de ces expériences a été d'une délicatesse extrême. La difficulté est résultée de la volatilisation de l'argent lorsqu'on dépasse certain degré de chaleur. J'ai donc été obligé de rechercher la température-limite de la fixité de ce métal dans un courant d'hydrogène, et les moyens de réaliser et de maintenir ce degré de chaleur. J'ai trouvé pour limite, *à la pression ordinaire*, la température du *rouge sombre*. En recourant à l'analyse spectrale des radiations émises par le milieu porté à ce degré de chaleur, on peut, à l'aide de soins incessants, maintenir l'argent, pendant le temps voulu, à température constante. Mes recherches m'ont permis de constater que l'analyse prismatique des radiations émises au ROUGE NAISSANT fournit

un espace spectral *absolument obscur,* lors même qu'on se sert d'un spectroscope à un prisme ou d'un spectroscope à vision directe, *à faible pouvoir absorbant ;* tandis que la même analyse prismatique des radiations émises au ROUGE SOMBRE, effectuée à l'aide des mêmes instruments, fournit un espace spectral formé du *rouge,* de l'*orangé* et du *jaune.* Cette conclusion est strictement adéquate au pouvoir absorbant des instruments que j'ai employés pour les observations. Elle ne sera plus vraie pour les spectroscopes d'un pouvoir absorbant moindre. Pour effectuer les observations, j'ai rétréci la fente du collimateur des spectroscopes au point de distinguer le plus nettement possible les raies de Fraunhofer, les instruments étant dirigés vers le ciel *blanc.*

L'examen attentif des phénomènes qui se présentent avant l'apparition du spectre continu formé du rouge, de l'orangé et du jaune, m'a fait reconnaître que cette apparition est précédée d'une *illumination ou clarté indéfinissable au point de vue de sa coloration.* J'ai constaté avec certitude la fixité de l'argent tant que l'analyse prismatique des radiations émises par ce métal chauffé ne fournit pas un spectre continu comprenant le *commencement du vert,* bien entendu avec les instruments dont j'ai disposé.

Pour me mettre à l'abri de la volatilisation de l'argent, j'ai fait tous mes efforts pour maintenir la température entre le rouge naissant et le rouge sombre, ou, plus exactement, au point de l'apparition de l'illumination indéfinissable précédant la formation du spectre continu décrit ci-dessus.

Les recherches longues et fastidieuses que j'ai exécutées, et pour lesquelles feu Léonce Rommelaere, directeur et professeur au Musée de l'Industrie à Bruxelles, m'a prêté un concours dévoué et éclairé, sont consignées dans les notices suivantes :

VII. *Du mode de recherche de la température à laquelle l'argent pur, chauffé dans l'*AIR, *conserve son poids ou subit une perte de poids.*

VIII. *De la conservation ou de la perte de poids de l'argent pur chauffé dans l'air au repos, du rouge naissant au rouge clair.*

IX. *Des dispositions prises pour la recherche des changements de poids éprouvés par l'argent chauffé successivement dans l'hydrogène et dans l'air.*

X. *Des résultats obtenus.*

Du rapport proportionnel entre l'argent et le chlorure de potassium.

En reprenant la détermination du rapport proportionnel entre l'argent et le chlorure de potassium, détermination qui a déjà fait de ma part l'objet de longues investigations, j'ai eu pour but de rechercher si ce rapport est *identique* pour le chlorure du *chlorate,* le chlorure du *perchlorate,* le chlorure qui se forme lors de la transformation du chlorate en perchlorate, enfin le chlorure extrait du chloroplatinate de potassium produit dans des *conditions différentes.*

La recherche de l'identité ou de la non-identité du rapport proportionnel de l'argent au chlorure de potassium obtenu dans des conditions différentes, présuppose que ce rapport soit déterminé avec un *même* argent pour les différents chlorures, à moins que l'on ait la certitude à priori que l'argent mis chaque fois en expérience est toujours identique à lui-même. Si l'identité existe entre les chlorures de différentes provenances, comme cela est probable, sinon certain, d'après le spectre et le poids spécifique de ces chlorures, ainsi que je l'ai constaté par les recherches spectroscopiques consignées dans la notice consacrée à ce sujet et que je l'établirai dans la présente notice pour leur poids spécifique; de plus, si l'argent employé est une individualité toujours identique à elle-même, le résultat des déterminations bien exécutées doit constituer une *constante* et représenter le rapport proportionnel vrai entre l'argent et le chlorure de potassium et

fournir la preuve de l'exactitude ou de l'inexactitude de l'hypothèse de Prout.

Dans le but de résoudre ces questions, j'ai entrepris deux séries de recherches. La première série a été exécutée au Musée de l'Industrie, à Bruxelles, avec le concours de M. Rommelaere, en y consacrant *un même échantillon* d'argent et comme contrôle un échantillon d'argent précipité de l'azotate pur par le formiate d'ammonium, également pur.

Après la suppression du Musée de l'Industrie, j'ai effectué la seconde série en collaboration de M. Depaire, en y consacrant les échantillons d'argent de différentes provenances, mis en état et exposés dans le *vide* au *rouge sombre,* ainsi qu'il est dit au n° 1 de la notice n° XIV, consacrée à ce sujet dans mon mémoire intitulé : *De l'argent.*

PREMIÈRE SÉRIE DE DÉTERMINATIONS.

DE L'ARGENT.

Pour l'exécution de cette première série de déterminations, j'ai employé des barreaux d'argent, prélevés sur une latte de ce métal, du poids de 1,500 grammes, et dont la préparation a été exposée au n° 4 de la notice n° XII. Les barreaux, du poids dans l'air de $229^{gr}407$, avaient été chauffés dans le *vide*, successivement au rouge sombre, au rouge vif et au rouge clair, et avaient fourni ainsi $4^{cm3}60$ de gaz, du poids de $6^{mgr}60$. Le poids spécifique des barreaux mesurés par M. Rommelaere était de 10.5595 à 14°3.

Après avoir été plongés dans de la cire fondue, les barreaux furent laminés jusqu'à un tiers de millimètre d'épaisseur, entre des cylindres d'acier Krupp fondu et polis. Les barreaux et les lames qui sont provenues de ceux-ci ont été enveloppés d'une couche de cire jaune fondue, pour

empêcher l'acier des cylindres du laminoir de pénétrer dans l'argent. Les lames, convenablement découpées pour l'usage, furent lavées successivement à l'alcool et à l'éther anhydres, bouillants, puis mises en digestion pendant vingt-quatre heures dans de l'eau additionnée de 5 p. c. de son volume d'acide chlorhydrique, ensuite dans de l'eau ammoniacale, et, après lavage à l'eau pure, séchées à 100°. Les lames pesaient $228^{gr}043$ et leur poids spécifique mesuré par M. Rommelaere était 10,503 à 13°, représentant $95^{cm3}21$ par kilogramme de métal.

Comme contrôle du degré de pureté de l'argent employé aux déterminations, je me suis servi de métal préparé en réduisant à 100°, à l'aide d'une solution de formiate d'ammonium pur, une solution d'azotate d'argent pur.

Dans la notice n° IV, consacrée à l'argent précipité, j'ai exposé longuement la méthode suivie. Le métal obtenu ainsi étant hygroscopique, je l'ai chauffé vers 440° dans un creuset d'argent pur; de jaune qu'il était, il était devenu tout à fait blanc et cohérent. Sa pesée exacte, impossible à l'état pulvérulent, était devenue facile et certaine.

DES CHLORURES.

Dans le travail intitulé : *Recherches chimiques sur les chlorure, chlorate, perchlorate et chloroplatinate de potassium*, j'ai exposé le mode suivi pour me procurer les chlorures *de différentes provenances*. Je n'ai plus à revenir sur ce sujet, et je puis me borner à faire connaître le résultat de la mesure du poids spécifique du chlorure du chlorate, du chlorure du perchlorate et du chlorure de chloroplatinate, données dont j'ai eu besoin pour réduire au vide la pesée de ces chlorures et pour me renseigner sur leur identité ou leur non-identité physique.

POIDS SPÉCIFIQUE DES CHLORURES DE DIFFÉRENTES PROVENANCES.

La pesée a été effectuée dans l'essence de térébenthine française, que j'avais purifiée ainsi qu'il suit : L'essence du commerce, après avoir été agitée longtemps en vase clos avec une solution concentrée d'hydroxyde de sodium, a été distillée sur un lait de chaux vive, dans un grand alambic, en ayant soin de laisser la moitié au moins de l'essence dans la cucurbite. L'essence distillée, séparée de l'eau, a été mise en digestion avec du chlorure de calcium renouvelé pour la déshydrater aussi complètement que possible. Elle a été traitée à froid d'abord, et ensuite à 100° en vase clos, avec du sodium métallique divisé. Lorsque le dégagement lent de gaz qui s'est produit eut cessé, on a procédé à la distillation dans le *vide* de l'essence décantée, en ayant soin de ne réduire en vapeur que les *deux tiers* du liquide introduit dans l'appareil distillatoire entièrement en verre.

Le poids spécifique du premier et du deuxième tiers recueillis à part a été trouvé le *même* et égal à 0.8617 à 15°, les pesées étant réduites au vide. Cette détermination a eu lieu en cherchant la perte de poids qu'éprouve, dans l'essence, une sphère de quartz du poids, dans le vide, de 202^{gr}0396 et dont la perte de poids dans l'eau à 15° est 76^{gr}108.

J'ai mesuré le poids spécifique du chlorure de potassium en suivant exactement la méthode employée pour la détermination du poids spécifique de l'argent *pulvérulent,* et qui est exposée dans la notice consacrée à ce sujet, c'est-à-dire que j'ai pesé le chlorure dans l'air et cherché ensuite la perte de poids dans l'essence de térébenthine remplissant complètement un cylindre de platine couvert d'un plan de verre percé au centre d'une ouverture pour laisser passer le fil de platine tenant la corbeille renfermant le chlorure pesé dans l'air. En réduisant toutes les pesées au vide, j'ai constaté qu'un *même chlorure* présente un poids spécifique différent, suivant

l'état physique dans lequel il se trouve, ainsi que le prouvent les résultats suivants :

A. *Chlorure de potassium produit lors de la transformation totale du chlorate en perchlorate et en oxygène.* — Le chlorure a été fondu dans un creuset de platine et coulé dans une capsule froide de même métal et refroidi lentement; il avait l'aspect *vitreux.*

1° Chlorure à l'état de *culots* incolores, transparents et privés de bulles gazeuses,

D à 15° 1.978

2° Chlorure à l'état de *cassons* de culots. Les cassons de 7 à 9 millimètres de côté étaient transparents, sauf sur les bords, qui étaient blancs et fissurés,

D à 15° 1.912

3° Chlorure à l'état de très petits fragments blancs provenant de l'écrasement au pilon d'agate des cassons précédents,

D à 15° 1.854

B. *Chlorure de potassium produit lors de la décomposition du perchlorate.* — Le chlorure a été fondu dans un creuset de platine couvert et coulé dans une capsule de platine froide, et lentement refroidi.

1° Chlorure à l'état de petits *culots* vitreux, incolores, transparents, absolument privés de bulles gazeuses,

D à 15° 1.981

2° Chlorure à l'état de *cassons* de culots. Les cassons, à peu près carrés, avaient de 6 à 7 millimètres de côté. A leur centre, les cassons étaient transparents; leurs bords étaient opaques et fissurés,

D à 15° 1.928

C. *Chlorure de potassium du chloroplatinate n° 4* (voir la notice consacrée à ce sujet). — Le chlorure a été fondu dans un creuset de platine couvert et coulé dans une capsule de platine froide, et lentement refroidi.

1° Chlorure à l'état de petits *culots* vitreux, incolores, transparents, privés absolument de bulles gazeuses,

D à 15°	1.988

2° Chlorure à l'état de *cassons* de culots, à peu près carrés, de 7 à 8 millimètres de côté; les cassons étaient transparents, sauf sur leurs bords, qui étaient opaques et fissurés,

D à 15°	1.887

Les chlorures à l'état de culots ont donc donné :

A : D à 15°	1.978
B : D à 15°	1.981
C : D à 15°	1.988
En moyenne. . . .	**1.9823**

avec un écart moyen de 0.005. Cet écart est *au moins* QUINTUPLE de celui qu'on peut légitimement attribuer à l'erreur de l'observation. A ne considérer que ces faits, on serait conduit à conclure à la non-identité de ces chlorures. Cependant, eu égard à l'état *vitreux* de ces culots et à la diminution de poids spécifique qu'ils éprouvent lorsqu'on les concasse, il convient, semble-t-il, d'être réservé. D'ailleurs, on sait que M. Spring, dans son remarquable travail *Sur l'élasticité parfaite des corps solides chimiquement définis* [1], a prouvé que le poids spécifique du chlorure de potassium, fondu et pulvérisé ensuite, augmente par la compression, et que la diminution de volume est permanente. Son poids spécifique monte de 1.890 à 2.071 à 22°. D'après M. Spring, ce fait, commun au bromure et à l'iodure de

[1] *Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, [3], t. VI, p. 507.

potassium, ne s'observe pas avec le sulfate de ce métal. Ce sel, en effet, possède le poids spécifique qu'il avait avant la compression.

Les *cassons* de culots indiqués ci-dessus ont donné :

A 15°	1.912
B 15°	1.928
C 15°	1.887
En moyenne	**1.909**

Ce poids spécifique moyen représente un volume *au gramme* de $0^{cm3}5243$ et déplace $0^{cm3}477\ 14$ d'air de plus que le gramme de platine servant à la pesée. En tenant compte de la pression, de la température et de l'état hygrométrique de l'air, lors de la pesée des chlorures A, B et C, la densité moyenne de l'air est 1.205; par conséquent, *un gramme* de ces chlorures, pesé dans l'air avec un poids de platine, perd $0^{gr}000\ 574\ 9$ de plus que celui-ci. *J'ai admis ce nombre pour réduire au vide toutes les pesées de chlorure que j'ai faites dans l'air.* Ce nombre est supérieur de $0^{gr}000\ 044\ 35$ à celui que j'ai déduit du poids spécifique du chlorure de potassium ayant servi à mes précédentes déterminations de rapport proportionnel avec l'argent.

DE LA PESÉE DU CHLORURE DE POTASSIUM.

Le chlorure de potassium a été pesé dans un tube rempli d'air sec dont le corps cylindrique avait 3 centimètres de diamètre sur 5 centimètres de longueur. A l'un des bouts du cylindre était soudé un tube de 1 1/2 centimètre de diamètre intérieur et 5 centimètres de longueur, dans le bout ouvert duquel était rodé à l'émeri un bouchon conique; à l'autre bout était soudé un tube de 2 millimètres de diamètre intérieur et de 5 centimètres de longueur, dont le bout libre, légèrement conique, était usé à l'émeri dans un petit capuchon de verre servant de bouchon.

Le tube était couché sur un support en fil d'aluminium suspendu librement au plateau supplémentaire de la balance sur lequel se trouvaient des poids de platine légèrement supérieurs au poids de chlorure à peser. Comme contrepoids de la charge, il y avait, sur le plateau opposé de la balance, des poids de laiton de même masse que les poids de platine et un petit vase en verre de Bohême contenant du quartz étonné en cassons pour parfaire l'équilibre.

Lorsque l'équilibre du tube rempli d'air sec était établi, on a enlevé des poids de platine et on y a substitué le chlorure en cassons *choisis* qu'on voulait peser dans le tube. Ce chlorure a été, autant que possible, une partie des cassons employés à la mesure de leur poids spécifique. A cet effet, les cassons, à leur sortie de l'essence de térébenthine, avaient été lavés à plusieurs reprises avec de *l'alcool anhydre bouillant,* et puis exposés, au moins pendant quinze minutes, à la vapeur de l'alcool anhydre. Après ce traitement, les chlorures ont été introduits dans une capsule de platine qui a été placée sous une cloche renfermant de l'acide sulfurique normal. On a fait ensuite le vide dans la cloche et on l'y a maintenu pendant vingt-quatre heures.

Quel qu'ait été le chlorure employé, j'en ai introduit dans le tube à peser, ainsi que je l'ai dit ci-dessus, jusqu'à peu près réaliser l'équilibre. Dans cet état, j'ai placé le corps cylindrique du tube dans une petite étuve à air porté entre 190 et 200°, et j'ai adapté aux extrémités sortant de l'étuve des tubes en caoutchouc en communication l'un et l'autre avec un grand tube en U contenant de la ponce sulfurique; l'un des tubes en U était en outre en communication avec un aspirateur.

Lorsque l'air sec eut traversé pendant *une demi-heure* le tube porté à 200°, j'ai laissé refroidir l'étuve, tout en maintenant un léger courant d'air. Le refroidissement étant effectué, j'ai appliqué les bouchons de verre et j'ai déposé le tube sur le support resté accroché au plateau de la balance et je l'ai laissé séjourner dans la cage jusqu'à ce que le poids fût devenu

constant, fait qui s'est réalisé assez rapidement lorsque j'ai eu soin de ne pas frotter le tube avec un linge.

Je me suis assuré qu'en le replaçant à deux reprises dans l'étuve chauffée, le tube à peser contenant le chlorure qui avait été plongé dans l'essence de térébenthine et soumis ensuite au traitement décrit ci-dessus, ne change plus de poids, après avoir été chauffé une seule fois pendant une demi-heure dans un léger courant d'air.

J'ai pris pour poids du chlorure dans l'air la différence entre le poids de platine avec lequel le tube plein d'air sec a été équilibré et le poids qu'il a fallu ajouter ensuite pour obtenir l'équilibre stable.

La balance qui m'a servi permettait la pesée à $0^{gr}00005$ avec une charge de 50 grammes. En ajoutant l'incertitude de la pesée à celle qui existe sur le poids de l'air déplacé par le chlorure de potassium, j'évalue de $0^{gr}000\ 15$ à $0^{gr}000\ 20$ l'erreur possible sur le poids vrai du chlorure mis en expérience.

DE LA PESÉE DE L'ARGENT.

Cette pesée a été effectuée à l'aide d'une balance permettant la pesée de 25 grammes à $0^{gr}000\ 01$. Pour réduire la pesée au vide, j'ai admis, après le poids spécifique des lames d'argent employées, que le gramme de ces lames pesé dans l'air perd $0^{gr}000\ 057\ 7$ de plus que le gramme de platine qui lui fait équilibre.

POIDS DES MASSES DE CHLORURE ET D'ARGENT EMPLOYÉES.

Pour calculer le poids des masses à mettre en expérience, j'ai admis par HYPOTHÈSE le poids moléculaire du chlorure de potassium = 74.5 et le poids atomique de l'argent = 108. J'ai constaté par mes travaux antérieurs qu'en opérant la double décomposition entre l'argent et le chlorure de

potassium pesés dans ces rapports, il reste constamment de l'argent libre à l'état d'azotate dissous dans l'eau mère. J'ai cherché la quantité de chlorate manquant pour précipiter cet argent, et, l'ayant trouvée, j'ai, *pour contrôler les résultats obtenus,* pris l'argent et le chlorure dans le rapport donné par l'expérience. Pour exécuter la nouvelle série de déterminations, j'ai agi absolument de la même manière.

J'ai opéré :

1° *Sur le chlorure provenant de la décomposition totale du chlorate;*

2° *Sur le chlorure formé en même temps que le perchlorate;*

3° *Sur le chlorure du perchlorate;*

4° *Sur le chlorure du chloroplatinate de potassium.*

DE L'EXÉCUTION DES DÉTERMINATIONS.

J'ai opéré la dissolution de l'argent et la double décomposition entre l'azotate produit et le chlorure de potassium, dans des flacons très solides de verre blanc, bouchés à l'émeri et numérotés, de 20 centimètres de hauteur sur 7 centimètres de diamètre extérieur et dont le goulot avait de 2 à 2 1/2 centimètres d'ouverture. Les bouchons étaient soigneusement doucis au colcotar, afin de permettre une fermeture hermétique, sans laisser des vides et, partant, sans interposition possible de liquide. Pour éviter la casse pendant les opérations, les flacons avaient été recuits au laboratoire même; ils avaient été maintenus pendant deux jours vers 300 à 350° dans une étuve à air chaud et abandonnés ensuite à un refroidissement qui a duré toute une semaine.

Dans les flacons, lavés successivement à l'eau acidulée, à l'acide azotique, à l'eau pure, et enfin bien séchés, j'ai introduit les lames d'argent découpées et pesées, sur lesquelles j'ai versé par *gramme* d'argent employé, *trois centimètres cubes* d'acide azotique *pur*, à 1.24 de densité à 15°, quantité parfaitement suffisante pour dissoudre l'argent, en s'y prenant convenablement.

Après avoir serré les bouchons des flacons et avoir couvert leur goulot d'un vase de verre, j'ai abandonné le tout à lui-même, à la température ordinaire, tant que le métal a réduit l'acide azotique. Au bout de cinq jours, la majeure partie de l'argent était transformée en azotate cristallisé, enveloppant le restant du métal. L'acide non réduit était fortement coloré en *bleu*. J'ai desserré alors les bouchons et j'ai placé les flacons, inclinés à 45°, dans un bain d'eau dont j'ai élevé très lentement la température. Vers 35°, l'azotate cristallisé s'étant redissous, le métal restant a attaqué lentement l'acide azotique avec production d'oxyde azotique et de vapeurs rutilantes. Lorsque l'argent fut complètement dissous, j'ai élevé la température du bain jusqu'à l'ébullition de l'eau que j'ai maintenue pendant une demi-heure pour chasser les acides azoteux et hypoazotique dissous dans la solution azotique de l'azotate d'argent. Ce résultat étant obtenu, tout en laissant les flacons dans le bain d'eau bouillante, j'ai introduit petit à petit dans chaque flacon 150 centimètres d'eau pure [1], portée également à l'ébullition pour éliminer autant que possible les vapeurs rutilantes retenues fortement par la solution azotique d'argent. Après avoir remis le bouchon sur chaque flacon, j'ai abandonné le bain à un refroidissement lent.

Le lendemain, chaque flacon a été descendu dans un double sac d'une étoffe épaisse, teinte en noir, plus long que lui de 10 centimètres, et porté ensuite dans une chambre obscure. Après avoir lavé les goulots à l'eau pure, les flacons ont été fixés dans une position inclinée à 45°; ils ont été ensuite débouchés et j'ai laissé couler le long de la paroi interne 50 centimètres cubes d'eau pure, de manière à couvrir la surface de la solution d'argent d'une couche d'eau. En éclairant l'ouverture des flacons à l'aide d'un rayon de lumière d'un *jaune orangé*, j'ai fait pénétrer dans le goulot de chaque flacon le large bout du tube contenant le chlorure pesé, destiné

[1] L'eau employée aux essais a été distillée : 1° avec une solution fortement alcaline de permanganate de potassium, pour détruire les matières organiques; 2° avec une solution de sulfate d'aluminium.

à cet essai. Le tube étant dans une position fortement inclinée, en lui imprimant un mouvement de rotation sur lui-même, j'en ai fait sortir le chlorure qui, en descendant le long de la paroi du flacon, a traversé les liquides superposés qui y sont contenus sans provoquer de projection.

Quel que soit le soin que l'on prenne pour n'introduire dans le tube à peser que des cassons *privés* de poussière cristalline, néanmoins il reste toujours des traces de chlorure alcalin adhérentes à ses parois. Pour les enlever, j'ai adapté au tube étroit soudé au bout opposé, un petit tube de caoutchouc lavé et j'ai engagé dans celui-ci la pointe d'une pipette remplie d'une partie de l'eau réservée pour parfaire le volume total de l'eau mère de l'essai. J'ai déplacé ainsi par voie de solution et de lavage tout le chlorure pesé en laissant couler constamment la solution et les eaux de lavage dans le flacon d'essai, comme du reste je l'ai pratiqué et exposé dans mon travail sur le rapport proportionnel entre l'argent et le bromure d'ammonium.

J'ai ajouté enfin de l'eau pure dans les flacons jusqu'à ce que le poids de l'eau fût égal à *trente fois* le poids de l'argent mis en expérience. Cette quantité équivaut à la moitié du poids de l'eau que les flacons peuvent contenir.

J'ai bouché ensuite les flacons en serrant les bouchons et j'ai fixé solidement, à l'aide de ficelles cirées, le bouchon sur le goulot. Après avoir relevé le double sac au-dessus des flacons et avoir replié l'extrémité de chaque sac sur le goulot, j'ai serré, à l'aide d'un anneau de caoutchouc, l'extrémité repliée sur le goulot. Ayant ainsi empêché la lumière de pénétrer dans les flacons, j'ai couché ceux-ci horizontalement dans une caisse vissée sur le plateau d'un agitateur mécanique installé dans la chambre obscure. Un aide a soumis le tout pendant *trois heures* à une vive agitation. J'ai redressé ensuite les flacons et je les ai abandonnés dans la caisse *fermée* jusqu'au lendemain matin. J'ai agi ainsi afin d'amener *à l'état de division extrême* le chlorure d'argent produit par la double décomposition, et de diminuer, dans la limite du possible, la solubilité de ce chlorure dans l'eau mère.

Le poids de l'argent et du chlorure, la capacité des flacons, le volume de l'acide azotique employé pour la dissolution du métal et le volume de l'eau ajoutée dans chaque flacon ont été, autant que possible, les mêmes pour chaque essai. Les essais ayant été agités à la fois et pendant le même temps doivent se trouver dans des conditions absolument comparables et fournir, dans la limite des erreurs d'observation, des résultats identiques, si tant est que les chlorures de potassium mis en expérience soient identiques.

J'ai procédé ainsi qu'il suit à la détermination du *titre de l'eau mère* des essais qui ont été faits *simultanément* sur les *quatre* chlorures employés. L'essai sur *chaque* chlorure a été effectué en *double,* l'un servant de contrôle à l'autre, de sorte qu'il y a eu *huit* essais.

J'ai amené dans la chambre obscure un trépied, à rouleaux, de photographe muni d'une large tablette, près d'une ouverture pratiquée dans le mur, au nord de la salle. Dans cette ouverture était encastrée une cuvette, formée de glaces incolores, mais contenant une solution de *chromate de magnésium,* colorée en *jaune faiblement orangé* [1]. La tablette ayant été

[1] La cuvette était formée de deux glaces épaisses, planes, de 50 centimètres de hauteur sur 45 centimètres de largeur, distantes l'une de l'autre de 3 centimètres. Les bords des glaces étaient réunis, à la glu marine, à l'aide de trois bandes de glace épaisse. Ce réservoir, parfaitement étanche, était rempli d'une solution, saturée à 10°, de chromate de magnésie. M. Rommelaere a préparé ce chromate de magnésie en saturant une solution bouillante d'acide chromique par de l'*hydrocarbonate* de magnésium en *léger* excès et en filtrant le liquide refroidi.

En substituant de l'oxyde de magnésium à l'hydrocarbonate, il se produit à la fois un chromate soluble et un chromate insoluble. Le chromate soluble produit dans ce cas est coloré en jaune *pur*. La lumière transmise par la solution de chromate jaune *orangé* et par la solution de chromate jaune *pur*, agit différemment sur le chlorure d'argent. Celle fournie par la solution *orangée* altère moins rapidement le chlorure et le bromure d'argent que la lumière transmise par la solution jaune qui agit sur ces haloïdes à l'égal du verre coloré en jaune.

J'ai été obligé de recourir au chromate de magnésie pour obtenir de la lumière jaune orangé, parce que j'ai constaté que les glaces de la cuvette sont rapidement attaquées par les chromates jaunes alcalins, lors même que leur solution renferme une petite quantité de bichromate pour les colorer en jaune orangé.

élevée à la hauteur de l'œil, j'ai déposé sur elle quatre flacons numérotés 1, 3, 5, 7, contenant les essais des quatre chlorures alcalins différents, et j'ai interposé ensuite entre la cuvette et les flacons un écran en bois noirci, ayant une entaille de 40 centimètres de longueur sur 3 centimètres de hauteur, susceptible d'être fermée à l'aide d'un obturateur opaque mobile. J'ai fixé cet écran de manière à faire coïncider le milieu de l'entaille avec la surface du liquide des flacons contenus dans le double sac. Cela étant fait, j'ai enlevé l'anneau de caoutchouc serrant l'extrémité des sacs retournée sur le goulot et j'ai défait les ligatures tenant les bouchons. Après avoir lavé à l'eau pure les goulots et les bouchons, j'ai débouché les flacons à l'aide d'une pince de bois et j'ai abaissé les sacs de chaque flacon maintenu jusqu'à 1 centimètre environ au-dessous du niveau de l'eau mère. J'ai ensuite, à l'aide d'un anneau de caoutchouc, les sacs à cette hauteur.

Les liquides étant éclairés, sur une hauteur de 1 centimètre, par le faisceau de lumière jaune orangé passant par l'entaille de l'écran, j'ai constaté la parfaite limpidité de l'eau mère des quatre essais.

Je l'ai déjà dit, lors de mes travaux antérieurs sur la détermination du rapport proportionnel entre l'argent et le chlorure de potassium, j'ai reconnu qu'en opérant la double décomposition entre ce métal et ce chlorure pesés dans le rapport de 108 et 74.5, il reste constamment de l'argent non précipité, dont la quantité s'est élevée par *gramme* d'argent de $0^{gr}00196$ à $0^{gr}00198$, c'est-à-dire 1/500 du poids de l'argent. D'après mes *Recherches de statique chimique,* cette quantité exclut la possibilité de l'existence du chlorure d'argent dans l'eau mère si les chlorures mis en expérience sont identiques à ceux sur lesquels ont porté mes précédentes investigations.

Pour m'en assurer, j'ai laissé tomber à la surface de l'eau mère contenue dans chacun des quatre flacons, *cinq gouttes* de liqueur décime d'azotate d'argent, à l'aide d'une pipette débitant, dans la position verticale, exacte-

ment *vingt-cinq gouttes* par centimètre cube de liquide [1]. Immédiatement après, les sacs ont été relevés, l'obturateur de l'entaille dans l'écran a été abaissé pour soustraire les liquides à l'action de la lumière jaune orangé, et les essais ont été abandonnés à eux-mêmes pendant *quinze* minutes au moins.

Ayant alors abaissé de nouveau les sacs et relevé l'obturateur de l'entaille faite dans l'écran, j'ai constaté qu'au bout de ce temps *aucune zone opalescente ne s'était produite à la surface de l'eau mère des quatre essais*. J'ai imprimé alors un léger mouvement de rotation aux flacons pour répandre au sein du liquide les gouttes exploratrices de liqueur décime d'azotate d'argent, et j'ai laissé tomber ensuite à la surface de l'eau mère limpide *cinq* gouttes de liqueur décime de chlorure de potassium, avec une pipette qui en débite, dans une position verticale, *vingt-cinq* gouttes par centimètre cube. L'addition de ces cinq gouttes a produit *instantanément* un trouble d'une intensité égale à celle qui résulte du contact de la liqueur décime de chlorure avec une solution d'azotate d'argent.

Ces faits étant constatés et me fondant sur les résultats de mes déterminations antérieures, obtenus à l'aide du chlorure du chlorate et du chloroplatinate de potassium, j'ai ajouté à chaque essai, et successivement, de la liqueur décime de chlorure de potassium, jusqu'à ce que les essais, préalablement éclaircis par l'agitation, aient commencé à se troubler par la liqueur décime d'azotate d'argent *ajoutée dans le flacon même*.

Arrivé à ce point, j'ai suivi le résultat de l'addition des gouttes explora-

[1] Les pipettes qui ont servi sont celles que j'ai décrites et employées dans mon travail sur la *Détermination du rapport proportionnel entre l'argent, les chlorures et les bromures*, présenté en 1876 à l'Académie royale et publié en 1880 dans ses *Mémoires*. Les solutions décimes renfermaient respectivement 1 gramme d'argent et $0^{gr}69122$ de chlorure de potassium au litre à 15°. Je me suis assuré par un essai fait sur 100 c. c. de chaque liquide, que leur mélange, abandonné dans l'*obscurité complète* jusqu'à ce qu'il soit *absolument* limpide, se détruit si exactement que l'eau mère, divisée en deux parties, ne se trouble plus ni par l'argent ni par le chlorure.

trices *au dehors* du flacon d'essai. A cet effet, j'ai prélevé, à l'aide de pipettes de capacité convenable, de l'eau mère de chaque flacon, et j'ai versé 50 centimètres cubes de liquide limpide dans *deux* vases cylindriques de verre blanc, de 4 centimètres de diamètre. Pour les quatre essais exécutés simultanément, il y a donc eu huit vases cylindriques de capacité et de diamètre égaux, étiquetés 1 et 1′, 3 et 3′, 5 et 5′, 7 et 7′, placés devant l'entaille de l'écran, laissant passer la lumière jaune orangé.

J'ai ajouté au liquide des vases 1, 3, 5 et 7 cinq gouttes exploratrices de liqueur décime d'azotate d'argent et au liquide des vases 1′, 3′, 5′ et 7′ cinq gouttes exploratrices de liqueur décime de chlorure de potassium.

D'après le temps requis pour l'apparition de l'opalescence à la surface du liquide et aussi d'après l'intensité relative du trouble, j'ai jugé la quantité de liqueur décime de chlorure de potassium à ajouter pour amener la totalité de l'eau mère de chaque essai à fournir, après éclaircissement, une nouvelle eau mère se troublant dans le même temps et fournissant une opalescence d'une égale intensité lorsque le précipité est uniformément répandu dans la masse liquide contenue dans les vases cylindriques. L'expérience m'a prouvé qu'on acquiert rapidement une grande sûreté de jugement. Pour se convaincre de la rapidité avec laquelle on parvient à apprécier de minimes différences dans l'opalescence des liquides, il suffit de prendre deux cylindres de même diamètre, de verser dans chacun d'eux un volume égal d'une solution d'argent au 1/100000 et de répartir également dans le liquide d'un des vases *cinq* gouttes, et dans le liquide de l'autre vase *quatre* gouttes de liqueur décime de chlorure de potassium pour apprécier, dans l'espace de trois à cinq minutes, la différence entre l'opalescence produite. C'est dans ces limites que M. Rommelaere et moi nous avons jugé de l'égale ou de l'inégale intensité des troubles produits respectivement par l'addition de l'azotate d'argent et du chlorure de potassium décimes et du rapport de ces intensités.

Lorsque j'ai jugé atteinte l'égalité de l'opalescence dans l'eau mère de

chacun des quatre essais, 1, 3, 5 et 7, j'ai fait la somme du volume de liqueur décime de chlorure de potassium ajouté à chacun d'eux, et j'ai déduit de cette somme les gouttes exploratrices employées pour annuler les gouttes exploratrices d'argent. J'ai introduit ensuite, *en une seule fois,* dans les flacons numérotés 2, 4, 6 et 8, le volume de liqueur décime de chlorure réclamé par 1, 3, 5 et 7, pour lesquels le chlorure, de même origine et très sensiblement de même poids, a été employé.

Ces additions ont été faites sans que ces essais eussent été exposés un seul instant à l'action de la lumière jaune orangé. On a bouché les flacons et, après avoir serré et fixé les bouchons à l'aide de ficelles cirées et retourné les bouts des sacs sur le goulot, on a soumis les quatre essais à une vive agitation. Lorsque l'eau mère était devenue limpide, on a abandonné le tout au repos jusqu'au lendemain.

J'ai procédé alors sur l'eau mère de chaque flacon comme je l'ai exposé pour les essais 1, 3, 5 et 7, c'est-à-dire que j'ai prélevé, à l'aide de pipettes de capacité convenable, de l'eau mère de chaque flacon et introduit 50 centimètres cubes du liquide limpide dans deux vases cylindriques de 4 centimètres de diamètre, étiquetés 2 et 2′, 4 et 4′, 6 et 6′, 8 et 8′, et placés devant l'entaille de l'écran laissant passer la lumière jaune orangé. J'ai ajouté au liquide des vases 2, 4, 6 et 8 cinq gouttes exploratrices de liqueur décime d'azotate d'argent, et au liquide des vases 2′, 4′, 6′ et 8′ cinq gouttes exploratrices de liqueur décime de chlorure de potassium.

D'après le temps requis pour l'apparition de l'opalescence produite à la surface du liquide et d'après l'intensité du trouble, j'ai jugé de l'état des essais et de la quantité de liqueur décime de chlorure de potassium à ajouter à chacun des essais, pour amener leur eau mère à se troubler également par l'addition de volumes égaux de liqueurs décimes. Après avoir restitué à chaque essai l'eau mère prélevée et avoir introduit dans chaque flacon le volume de liqueur décime jugé nécessaire, j'ai bouché les flacons d'essai, j'ai fixé les bouchons et couvert les goulots des bouts

des sacs repliés. On a soumis ensuite les quatre essais à une vive agitation, jusqu'à ce que leur eau mère fût devenue limpide, après un repos convenable. Ce résultat étant atteint, j'ai procédé à une nouvelle vérification de l'état des eaux mères des flacons 1, 3, 5 et 7.

Avant d'effectuer les *huit déterminations comparatives,* j'ai fait un *essai préliminaire* sur l'un des chlorures. Cet essai, ayant donné des résultats presque identiques à ceux fournis par les déterminations consignées dans mon travail publié en 1880, m'a permis d'aller droit au but, sans longs tâtonnements et aussi sans risquer de compromettre les essais comparatifs et définitifs.

Je commence par donner le résultat de cet essai, qui du reste a été fait avec tous les soins possibles et dans les mêmes conditions que les huit déterminations, pour me mettre à l'abri de l'influence de la lumière sur le chlorure d'argent produit.

Je donne ensuite le résultat des huit déterminations qui, les longs préparatifs étant faits d'avance, ont exigé, avec l'essai préliminaire, un travail *continu* de *cinq jours* dans la chambre obscure pour être achevés. Les additions des liqueurs décimes d'azotate d'argent et de chlorure de potassium ont été faites par M. Rommelaere; le jugement du résultat produit a été prononcé de commun accord entre lui et moi. Lorsqu'il y a eu doute, nous nous sommes abstenus de conclure.

RÉSULTAT DE L'ESSAI PRÉLIMINAIRE.

1° Tube équilibré avec 8^{gr}000 de poids de platine;

2° Tube équilibré avec 0^{gr}552 de poids de platine et du chlorure du chlorate ayant servi à la détermination du poids spécifique ;

3° Tube équilibré avec 0^{gr}552 7 et le chlorure du chlorate chauffé à 200°;

4° Tube équilibré avec 0gr5531 et le chlorure chauffé une *seconde* fois à 200°. D'où :

		gr
a.	Poids du chlorure dans l'air.	7.44690
b.	— dans le vide	7.45118
c.	Poids de l'argent dans l'air	10.80110
d.	— dans le vide	10.80171

L'argent ayant été dissous, la double décomposition ayant été opérée et la désagrégation des flocons de chlorure d'argent étant effectuée par une agitation mécanique de *trois* heures, j'ai abandonné l'essai à lui-même dans la caisse vissée sur l'agitateur.

Le lendemain, après avoir constaté la parfaite limpidité de l'eau mère, j'ai procédé, ainsi qu'il suit, à la détermination du titre liquide :

1° Cinq gouttes exploratrices de liqueur décime d'azotate d'argent répandues à la *surface* de l'eau mère n'y produisent *aucun trouble* après une attente de vingt minutes;

2° Cinq gouttes exploratrices de la liqueur décime de chlorure de potassium produisent instantanément une zone opalescente intense à la surface de l'eau mère, préalablement légèrement agitée et reposée ensuite;

3° *Cinq centimètres cubes* de liqueur décime de chlorure de potassium produisent un trouble très intense dans l'eau mère;

4° Cinq gouttes exploratrices de liqueur décime d'azotate d'argent répandues à la surface de l'eau mère, préalablement éclaircie par l'agitation et le repos subséquent, ne produisent *aucun trouble* après une attente de quinze minutes;

5° Cinq gouttes exploratrices de liqueur décime de chlorure de potassium répandues à la surface de l'eau mère, préalablement agitée et reposée ensuite, produisent instantanément une zone opalescente;

6° *Cinq centimètres cubes* de liqueur décime de chlorure de potassium produisent un trouble très intense dans l'eau mère;

7° Cinq gouttes exploratrices de liqueur décime d'azotate d'argent

répandues à la surface de l'eau mère, préalablement éclaircie par l'agitation et le repos subséquent, ne produisent *aucun trouble* après une attente de quinze minutes;

8° Cinq gouttes exploratrices de liqueur décime de chlorure de potassium répandues à la surface de l'eau mère, préalablement agitée et reposée ensuite, produisent instantanément une zone opalescente;

9° *Cinq centimètres cubes* de liqueur décime de chlorure de potassium produisent un trouble très intense dans l'eau mère;

10° Cinq gouttes exploratrices de liqueur décime d'azotate d'argent répandues à la surface de l'eau mère, préalablement éclaircie par l'agitation et le repos subséquent, ne produisent *aucun trouble* après une attente de quinze minutes;

11° Cinq gouttes exploratrices de liqueur décime de chlorure de potassium répandues à la surface de l'eau mère, préalablement agitée et reposée ensuite, produisent instantanément une zone opalescente;

12° *Deux centimètres cubes* de liqueur décime de chlorure de potassium produisent un trouble très intense dans l'eau mère;

13° Cinq gouttes exploratrices de liqueur décime d'azotate d'argent répandues à la surface de l'eau mère, préalablement éclaircie par l'agitation et le repos subséquent, ne produisent *aucun trouble* après une attente de quinze minutes;

14° Cinq gouttes exploratrices de liqueur décime de chlorure de potassium répandues à la surface de l'eau mère, préalablement agitée et reposée ensuite, produisent instantanément une zone opalescente;

15° *Deux centimètres cubes* de liqueur décime de chlorure de potassium produisent un trouble très intense dans l'eau mère;

16° Cinq gouttes exploratrices de liqueur décime d'azotate d'argent répandues à la surface de l'eau mère; préalablement éclaircie par l'agitation et le repos subséquent, ne produisent *aucun trouble* après une attente de quinze minutes;

17° Cinq gouttes exploratrices de liqueur décime de chlorure de potassium répandues à la surface de l'eau mère, préalablement agitée et reposée ensuite, produisent instantanément une zone opalescente ;

18° *Deux centimètres cubes* de liqueur décime de chlorure de potassium produisent un trouble très intense dans l'eau mère ;

19° Cinq gouttes exploratrices de liqueur décime d'azotate d'argent répandues à la surface de 50 centimètres cubes de l'eau mère, éclaircie par l'agitation et le repos subséquent, et contenue dans un vase cylindrique décrit ci-dessus, produisent, après une attente de douze minutes, un *trouble-limite ;*

20° Cinq gouttes exploratrices de liqueur décime de chlorure de potassium répandues à la surface de 50 centimètres cubes de l'eau mère éclaircie par l'agitation et le repos subséquent, et contenue dans un vase cylindrique, produisent instantanément une zone opalescente ;

21° *Quinze gouttes* de liqueur décime de chlorure de potassium produisent instantanément un trouble fort dans l'eau mère ;

22° Cinq gouttes exploratrices de liqueur décime d'azotate d'argent, répandues à la surface de 50 centimètres cubes de l'eau mère éclaircie par l'agitation et le repos subséquent, et contenue dans un vase cylindrique, produisent, après une attente de quatre minutes, un trouble *faible ;*

23° Cinq gouttes exploratrices de liqueur décime de chlorure de potassium, répandues à la surface de 50 centimètres cubes de l'eau mère éclaircie par l'agitation et le repos subséquent, et contenue dans un vase cylindrique, produisent en deux minutes un trouble *faible ;*

24° *Dix gouttes* de liqueur décime de chlorure de potassium produisent en trois minutes un trouble faible dans l'eau mère ;

25° Cinq gouttes exploratrices de liqueur décime d'azotate d'argent, répandues à la surface de 50 centimètres cubes de l'eau mère éclaircie par l'agitation et le repos subséquent, et contenue dans un vase cylindrique, produisent un trouble faible après une attente de trois minutes ;

26° Cinq gouttes exploratrices de liqueur décime de chlorure de potassium, répandues à la surface de 50 centimètres cubes de l'eau mère éclaircie par l'agitation et le repos subséquent, et contenue dans un vase cylindrique, produisent un trouble faible, néanmoins plus fort que le trouble produit par les cinq gouttes exploratrices de liqueur décime d'azotate d'argent n° 25;

27° *Cinq gouttes* de liqueur décime de chlorure de potassium produisent en deux minutes un trouble faible dans l'eau mère;

28° Cinq gouttes exploratrices de liqueur décime d'azotate d'argent, répandues à la surface de 50 centimètres cubes de l'eau mère éclaircie par l'agitation et le repos subséquent, et contenue dans un vase cylindrique, produisent en trois minutes un trouble faible;

29° Cinq gouttes exploratrices de liqueur décime de chlorure de potassium, répandues à la surface de 50 centimètres cubes de l'eau mère éclaircie par l'agitation et le repos subséquent, et contenue dans un vase cylindrique, produisent en trois minutes un trouble faible. Après l'agitation de l'essai contenu dans les vases cylindriques n°s 28 et 29, et la comparaison des troubles qui en résultent, nous sommes d'accord, M. Rommelaere et moi, pour constater que le trouble produit par les gouttes exploratrices d'azotate d'argent l'emporte en intensité sur le trouble formé par les gouttes exploratrices de chlorure de potassium. Les cinq gouttes de liqueur décime de chlorure de potassium du n° 27 ont donc dépassé le but. Nous croyons que des cinq gouttes ajoutées, deux doivent en être retranchées.

Négligeant les *gouttes exploratrices* des liqueurs décimes d'azotate d'argent et de chlorure de potassium qui, évidemment, s'annihilent mutuellement, et faisant la somme des volumes de liqueur décime de chlorure de potassium employés successivement pour amener l'azotate d'argent, resté en solution dans l'eau mère de l'essai, à l'état de chlorure d'argent, on trouve qu'il a fallu un total de *vingt-deux centimètres cubes* au minimum et *vingt-*

deux centimètres cubes et deux dixièmes de liqueur décime de chlorure au maximum.

Ce volume représente un excès d'argent égal à $0^{gr}022$ au minimum et $0^{gr}022\,2$ au maximum, ou un défaut de chlorure de potassium égal à 22 ou $22.2 \times 0.691\,22 = 0^{gr}015\,20$ au minimum et $0^{gr}015\,34$ au maximum.

D'après cet essai préliminaire, le rapport proportionnel de l'argent privé de gaz au chlorure du chlorate *pur*, est

$$:: \; 100.000 \; : \; 69.122 \text{ au minimum,}$$

ou

$$:: \; 100.000 \; : \; 69.125 \text{ au maximum.}$$

Dans le travail présenté le 5 août 1876 à la classe des sciences de l'Académie royale, j'ai montré que pour le chlorure de potassium du chloroplatinate, ce rapport est

$$:: \; 100.000 \; : \; 69.11965$$

à

$$100.000 \; : \; 69.121$$

et que pour le chlorure du chlorate, ce rapport est

$$:: \; 100.000 \; : \; 69.123.$$

En tenant compte de l'incertitude qui existe sur le poids vrai du chlorure de potassium mis en expérience, on peut considérer le résultat de l'essai préliminaire comme identique à celui obtenu antérieurement par moi. Quoi qu'il en soit, cet essai préliminaire m'a permis d'abréger notablement la marche à suivre pour les déterminations comparatives dont il me reste à donner les résultats.

DÉTERMINATIONS COMPARATIVES.

I

CHLORURE DE POTASSIUM DU CHLORATE.

1° Poids dans l'air du chlorure chauffé à deux reprises à 195° [1] 7.44500

2° Poids du chlorure dans le vide 7.44928

3° Poids de l'argent dans l'air 10.79833

4° Poids de l'argent dans le vide. 10.79895

Après la double décomposition et l'agitation mécanique pendant trois heures, l'essai a été abandonné à lui-même jusqu'au lendemain. Dans l'eau mère, parfaitement limpide, j'ai procédé ainsi qu'il suit à la détermination de son titre :

1° Cinq gouttes exploratrices de liqueur décime d'azotate d'argent répandues à la surface de l'eau mère n'y produisent aucun trouble après une attente de quinze minutes;

2° Cinq gouttes exploratrices de liqueur décime de chlorure de potassium produisent instantanément une zone opalescente intense à la surface de l'eau mère préalablement agitée légèrement et reposée ensuite;

3° *Dix centimètres cubes* de liqueur décime de chlorure de potassium produisent un trouble intense dans l'eau mère;

4° Cinq gouttes exploratrices de liqueur décime d'azotate d'argent répandues à la surface de l'eau mère, préalablement éclaircie par l'agitation et le repos subséquent, ne produisent *aucun trouble* après une attente de quinze minutes;

[1] Le chlorure de potassium est une partie de celui qui a servi à la mesure de son poids spécifique.

5° Cinq gouttes exploratrices de liqueur décime de chlorure de potassium répandues à la surface de l'eau mère, préalablement agitée et reposée ensuite, produisent instantanément une zone opalescente;

6° *Dix centimètres cubes* de liqueur décime de chlorure de potassium produisent un trouble très intense dans l'eau mère;

7° Cinq gouttes exploratrices de liqueur décime d'azotate d'argent répandues à la surface de l'eau mère, préalablement éclaircie par l'agitation et le repos subséquent, ne produisent *aucun trouble* après une attente de quinze minutes;

8° Cinq gouttes exploratrices de liqueur décime de chlorure de potassium répandues à la surface de l'eau mère, préalablement agitée et reposée ensuite, produisent instantanément un trouble intense;

9° *Un centimètre cube* de liqueur décime de chlorure de potassium produit instantanément un trouble faible dans l'eau mère;

10° Cinq gouttes exploratrices de liqueur décime d'azotate d'argent répandues à la surface de l'eau mère, préalablement éclaircie par l'agitation et le repos subséquent, ne produisent *aucun trouble* après une attente de quinze minutes;

11° Cinq gouttes exploratrices de liqueur décime de chlorure de potassium répandues à la surface de l'eau mère, préalablement agitée et reposée ensuite, produisent instantanément un trouble très faible;

12° *Un centimètre cube* de liqueur décime de chlorure de potassium produit instantanément un trouble très faible dans l'eau mère;

13° Cinq gouttes exploratrices de liqueur décime d'azotate d'argent répandues à la surface de 50 centimètres cubes de l'eau mère, éclaircie par l'agitation et le repos subséquent et contenue dans un vase cylindrique décrit ci-dessus, produisent instantanément une zone opalescente *très faible;*

14° Cinq gouttes exploratrices de liqueur décime de chlorure de potassium répandues à la surface de 50 centimètres cubes de l'eau mère, éclaircie

par l'agitation et le repos subséquent et contenue dans un vase cylindrique, produisent instantanément une zone opalescente faible;

15° *Dix gouttes* de liqueur décime de chlorure de potassium produisent instantanément un trouble très faible dans l'eau mère;

16° Cinq gouttes exploratrices de liqueur décime d'azotate d'argent répandues à la surface de 50 centimètres cubes de l'eau mère, éclaircie par l'agitation et un repos de dix-huit heures et contenue dans un vase cylindrique, produisent une zone opalescente excessivement faible après une attente de *sept* minutes;

17° Cinq gouttes exploratrices de liqueur décime de chlorure de potassium répandues à la surface de 50 centimètres cubes de l'eau mère, éclaircie par l'agitation et un repos de dix-huit heures et contenue dans un vase cylindrique, produisent une zone opalescente très faible après une attente de cinq minutes;

18° Après avoir réparti la zone opalescente de l'essai 16° et de l'essai 17° dans le restant de l'eau mère de chacun d'eux, nous constatons que le trouble produit par l'argent l'emporte sur le trouble produit par le chlorure de potassium;

19° *Cinq gouttes* de liqueur décime d'azotate d'argent produisent dans l'eau mère une zone opalescente très faible après une attente de cinq minutes;

20° Cinq gouttes exploratrices de liqueur décime d'azotate d'argent répandues à la surface de 50 centimètres cubes de l'eau mère, éclaircie par l'agitation et le repos subséquent et contenue dans un vase cylindrique, produisent en cinq minutes une zone opalescente très faible;

21° Cinq gouttes exploratrices de liqueur décime de chlorure de potassium répandues à la surface de 50 centimètres cubes de l'eau mère, éclaircie par l'agitation et le repos subséquent, produisent en quatre minutes une zone opalescente très faible;

22° Après avoir réparti la zone opalescente de l'essai 20° et de l'es-

sai 21° dans le restant de l'eau mère de chacun d'eux, nous constatons qu'il y a *égalité* dans l'opalescence des deux essais. L'argent est donc transformé en entier en chlorure.

En faisant la somme des volumes de liqueur décime de chlorure de potassium employés successivement pour amener l'azotate d'argent resté en solution dans l'eau mère de l'essai, on trouve qu'il a fallu un total de *vingt-deux* centimètres cubes et *dix gouttes* de liqueur décime de chlorure dont il faut retrancher cinq gouttes pour arriver à l'égalité des troubles. Le volume total de liqueur décime ajouté est donc *vingt-deux centimètres cubes* et *deux dixièmes,* représentant soit $0^{gr}0222$ d'argent non précipité, soit un défaut de chlorure de potassium de $0^{gr}015345$.

Ce résultat est identique à celui fourni par l'essai préliminaire obtenu à l'aide d'une partie du même chlorure de potassium du chlorate.

D'après cette détermination, le rapport proportionnel de l'argent au chlorure du chlorate de potassium est donc

:: 100.000 : 69.1236.

II

CHLORURE DE POTASSIUM DU CHLORATE.

1° Poids dans l'air du chlorure chauffé à 200° jusqu'à poids constant	7.44500
2° Poids du chlorure dans le vide	7.44928
3° Poids de l'argent dans l'air.	10.79833
4° Poids de l'argent dans le vide.	10.79895

L'eau mère de l'essai I ayant exigé l'addition de 22 centimètres cubes et cinq gouttes de liqueur décime de chlorure de potassium pour être amenée à produire une opalescence égale par l'addition, à un même volume, d'un même nombre de gouttes exploratrices de liqueur décime d'azotate d'argent

et de chlorure de potassium, j'ai ajouté, *en une seule fois,* à l'eau mère de l'essai II, après qu'elle eut été agitée pendant trois heures et qu'elle eut reposé ensuite jusqu'au lendemain, *vingt-deux centimètres cubes et cinq gouttes* de liqueur décime de chlorure de potassium.

Après une nouvelle agitation, suivie d'un repos suffisant, j'ai procédé à l'examen de l'eau mère parfaitement éclaircie :

1° Cinq gouttes exploratrices de liqueur décime d'azotate d'argent, répandues à la surface de 50 centimètres cubes de l'eau mère contenue dans un vase cylindrique, produisent *en deux minutes* une zone opalescente;

2° Cinq gouttes exploratrices de liqueur décime de chlorure de potassium, répandues à la surface de 50 centimètres cubes de l'eau mère contenue dans un vase cylindrique, produisent *instantanément* une zone opalescente;

3° La zone opalescente formée à la surface de l'eau mère 1° et 2° a été répartie, à l'aide d'un mouvement imprimé par une tige de verre, dans le restant du liquide contenu dans chaque cylindre; la comparaison attentive du trouble produit conduisit M. Rommelaere et moi à conclure *à la parfaite égalité* de l'opalescence des deux liqueurs d'essai;

4° *Dix gouttes* de liqueur décime d'azotate d'argent, répandues à la surface de l'eau mère contenue dans le flacon d'essai, y produisent instantanément un trouble;

5° Cinq gouttes exploratrices de liqueur décime d'azotate d'argent, répandues à la surface de 50 centimètres cubes de l'eau mère parfaitement éclaircie et contenue dans un vase cylindrique, produisent *en trois minutes* une zone opalescente;

6° Cinq gouttes exploratrices de liqueur décime de chlorure de potassium, répandues à la surface de 50 centimètres cubes de l'eau mère parfaitement éclaircie et contenue dans un vase cylindrique, produisent *instantanément* une zone opalescente;

7° La zone opalescente formée à la surface de l'eau mère 5° et 6°, a été répartie, à l'aide d'un mouvement imprimé par une tige de verre, dans le restant du liquide contenu dans chaque cylindre; la comparaison du trouble nous conduit à conclure à l'*inégalité* de l'opalescence des deux essais. Le trouble observé par l'addition de la liqueur décime de chlorure de potassium l'emporte notablement sur l'opalescence produite par l'addition de la liqueur décime d'argent;

8° *Dix gouttes* de liqueur décime de chlorure de potassium, répandues à la surface de l'eau mère contenue dans le flacon d'essai, y produisent *instantanément* un trouble;

9° Cinq gouttes exploratrices de liqueur décime d'azotate d'argent, répandues à la surface de 50 centimètres cubes de l'eau mère parfaitement éclaircie et contenue dans un vase cylindrique, produisent *en deux minutes* une zone opalescente;

10° Cinq gouttes exploratrices de liqueur décime de chlorure de potassium, répandues à la surface de 50 centimètres cubes de l'eau mère parfaitement éclaircie et contenue dans un vase cylindrique, produisent *en une minute* une zone opalescente;

11° La zone opalescente formée à la surface de l'eau mère 9° et 10° a été répartie, à l'aide d'une tige de verre, dans le restant du liquide contenu dans chaque vase cylindrique; la comparaison du trouble produit nous conduit à conclure à l'*égalité parfaite de l'opalescence* des deux essais.

En comparant l'opalescence produite par l'addition, à un même volume, d'un même nombre de gouttes exploratrices de liqueur décime d'azotate d'argent et de chlorure de potassium, nous constatons, *sans doute possible,* que les troubles produits dans l'eau mère de l'essai II l'emportent notablement en intensité sur les troubles produits dans l'eau mère de l'essai I. J'attribue ce fait à ce que l'essai I, après la double décomposition, l'agitation pendant trois heures et le repos subséquent de dix heures, a exigé encore *six* agitations, suivies de *six* repos, pour être terminé; tandis que

l'essai II n'a exigé, après les mêmes conditions premières, que *deux* agitations, suivies de *deux* repos, pour être fini. Or, il résulte des observations consignées dans mes *Recherches de statique chimique,* que la solubilité du chlorure d'argent, quel que soit son état, décroît en raison du nombre d'agitations et du temps de repos qu'on lui fait subir. D'ailleurs, il ne s'agit ici que d'un rapport d'opalescence éprouvée par *une même eau mère* par l'addition, à un même volume, d'une part, d'un même nombre de gouttes de liqueur décime d'azotate d'argent et, d'autre part, d'un même nombre de gouttes de liqueur décime de chlorure de potassium et non pas de la recherche d'*une quantité absolue,* dans l'eau mère des essais I et II.

Quoi qu'il en soit de cette observation que, du reste, je ne consigne ici que pour exposer les faits tels qu'ils ont été constatés, *vingt-deux centimètres cubes et les cinq gouttes* de liqueur décime de chlorure de potassium, ajoutés à l'essai II, ont donc été nécessaires pour amener à l'état de chlorure d'argent la totalité du métal pesée, en partant de l'hypothèse de Prout. Il résulte de l'essai comparatif II que le rapport proportionnel de l'argent et du chlorure de potassium du clorate est

:: 100.000 : 69.1234.

III

CHLORURE DE POTASSIUM FORMÉ EN MÊME TEMPS QUE LE PERCHLORATE.

Poids dans l'air du chlorure chauffé à deux reprises à 200°.	7.44610
Poids du chlorure dans le vide	7.45038
Poids de l'argent dans l'air.	10.79980
Poids de l'argent dans le vide.	10.80042

Après la dissolution de l'argent, la double décomposition de l'azotate et l'agitation mécanique pendant trois heures, l'essai a été abandonné à lui-même jusqu'au lendemain. Dans l'eau mère parfaitement éclaircie, j'ai pro-

cédé à la détermination de son titre ainsi que je l'ai exposé pour l'essai I. Je crois inutile de reproduire ces détails fastidieux et pouvoir me borner à dire que l'eau mère a reçu SUCCESSIVEMENT *vingt et un centimètres cubes* de liqueur décime de chlorure de potassium sans fournir, sous l'influence de cinq gouttes exploratrices d'azotate d'argent, trace de zone opalescente après quinze minutes d'attente. Ce n'est qu'après avoir reçu 22 centimètres cubes de liqueur décime de chlorure de potassium qu'elle a *commencé* à se troubler légèrement par l'addition de gouttes exploratrices d'azotate d'argent. L'essai a exigé, pour fournir un trouble d'une égale intensité par l'addition à un même volume de l'eau mère, d'un même volume de gouttes exploratrices de liqueur décime d'azotate d'argent et de chlorure de potassium, *vingt-deux centimètres cubes et deux dixièmes* de liqueur décime de chlorure de potassium.

Il résulte de cette détermination que le rapport proportionnel de l'argent et de ce chlorure de potassium est

: : 100.000 : 69.1244.

IV

CHLORURE DE POTASSIUM FORMÉ EN MÊME TEMPS QUE LE PERCHLORATE.

	gr
Poids dans l'air du chlorure chauffé à deux reprises à 200°.	7.44675
Poids du chlorure dans le vide	7.45103
Poids de l'argent dans l'air.	10.80088
Poids de l'argent dans le vide.	10.80150

Après la dissolution de l'argent, la double décomposition de l'azotate et l'agitation mécanique pendant trois heures, l'essai a été abandonné à lui-même jusqu'au lendemain. Dans l'eau mère parfaitement limpide, j'ai procédé à la détermination de son titre ainsi que je l'ai exposé pour l'essai II. A cet effet, j'ai ajouté, *en une seule fois,* à l'eau mère de l'essai IV le volume

de liqueur décime de chlorure de potassium exigé par l'essai III pour fournir un liquide se troublant de la même manière par la liqueur décime d'azotate d'argent et de chlorure de potassium, c'est-à-dire *vingt-deux centimètres cubes et cinq gouttes.*

Après l'éclaircissement de l'essai par l'agitation et le repos subséquent, l'eau mère a fourni un trouble d'une *égale intensité* par l'addition, à un même volume, de cinq gouttes de liqueur décime d'azotate d'argent et de chlorure de potassium. J'ai contrôlé le résultat en suivant exactement les essais exposés aux 4°, 5°, 6°, 7°, 8°, 9°, 10° et 11° de la détermination II, et j'ai constaté l'identité des résultats, c'est-à-dire que l'eau mère de IV, après avoir reçu *vingt-deux centimètres cubes et deux deuxièmes* de liqueur décime de chlorure de potassium, fournit une nouvelle eau mère se troublant *également* par l'addition de la liqueur décime d'azotate d'argent et par l'addition de la liqueur décime de chlorure de potassium. J'ai constaté en même temps que l'*intensité de ces troubles* l'emporte sur celle observée dans l'eau mère de l'essai III.

Il résulte de cette détermination que le rapport proportionnel de l'argent et de ce chlorure de potassium est

: : 100.000 : 69.1235.

V

CHLORURE DE POTASSIUM DU PERCHLORATE.

	gr
Poids dans l'air du chlorure chauffé à deux reprises à 200°.	7.44565
Poids du chlorure dans le vide	7.44993
Poids de l'argent dans l'air	10.79940
Poids de l'argent dans le vide.	10.80002

Après la dissolution de l'argent, la double décomposition de l'azotate et l'agitation mécanique pendant trois heures, l'essai a été abandonné à lui-

même jusqu'au lendemain. Dans l'eau mère, parfaitement limpide, j'ai procédé à la détermination de son titre, ainsi que je l'ai exposé pour l'essai I. L'eau mère a reçu SUCCESSIVEMENT *vingt et un centimètres cubes* de liqueur décime de chlorure de potassium sans fournir, sous l'influence de cinq gouttes exploratrices d'azotate d'argent, trace de zone opalescente après une attente de quinze minutes. Après avoir reçu *vingt-deux centimètres cubes* de liqueur décime de chlorure de potassium, elle a fourni une zone opalescente *limite,* au bout de dix minutes d'attente, par l'addition de cinq gouttes exploratrices d'azotate d'argent. L'essai a exigé *vingt-deux centimètres cubes et deux dixièmes* de liqueur décime de chlorure de potassium, pour fournir un trouble d'une *égale intensité* par l'addition, à un même volume de l'eau mère, d'un même volume de gouttes exploratrices de liqueur décime d'azotate d'argent et de chlorure de potassium.

D'après cela, le rapport proportionnel de l'argent et de ce chlorure de potassium est

:: 100.000 : 69.1228.

VI

CHLORURE DE POTASSIUM DU PERCHLORATE.

Poids dans l'air du chlorure chauffé à deux reprises à 200°.	7.44585
Poids de chlorure dans le vide	7.45013
Poids de l'argent dans l'air.	10.79960
Poids de l'argent dans le vide.	10.80020

Après la dissolution de l'argent, la double décomposition de l'azotate et l'agitation mécanique pendant trois heures, l'essai a été abandonné à lui-même jusqu'au lendemain.

Dans l'eau mère, parfaitement limpide, j'ai procédé à la détermination

de son titre, ainsi que je l'ai exposé pour l'essai II. A cet effet, j'ai ajouté, *en une seule fois,* à l'eau mère de l'essai VI, le volume de liqueur décime de chlorure de potassium exigé par l'essai V pour fournir un limpide se troublant de la même manière par la liqueur décime d'azotate d'argent et de chlorure de potassium, soit *vingt-deux centimètres cubes et cinq gouttes.*

Après l'éclaircissement de l'essai par l'agitation et le repos subséquent, l'eau mère a fourni un trouble d'une *inégale intensité* par l'addition, à un même volume, de cinq gouttes de liqueur décime d'azotate d'argent et de chlorure de potassium. Pour amener l'eau mère à se troubler d'*une manière égale* par l'addition, à un même volume, d'un même nombre de gouttes de liqueur décime d'azotate d'argent et de chlorure de potassium, il a fallu ajouter dans le flacon cinq gouttes de liqueur décime d'azotate d'argent, destinées à annuler cinq gouttes de liqueur décime de chlorure de potassium ajoutées avec les 22 centimètres cubes introduits en une seule fois dans le flacon.

Vingt-deux centimètres cubes EXACTEMENT de liqueur décime de chlorure de potassium sont donc nécessaires pour amener à l'état de chlorure l'argent pesé.

Il résulte de là que le rapport proportionnel entre l'argent et le chlorure de potassium est

: : 100.000 : 69.1222.

VII

CHLORURE DE POTASSIUM DE CHLOROPLATINATE N° 4 (1).

Poids dans l'air du chlorure chauffé à deux reprises à 200°.	7.44560
Poids du chlorure dans le vide	7.44988
Poids de l'argent dans l'air	10.79920
Poids de l'argent dans le vide.	10.79982

(1) Voir pour la préparation de ce chlorure le mémoire : *Recherches chimiques sur le chlorure, le chlorate, le perchlorate et le chloroplatinate de potassium.*

Après la dissolution de l'argent, la double décomposition de l'azotate et l'agitation mécanique pendant trois heures, l'essai a été abandonné à lui-même jusqu'au lendemain.

Dans l'eau mère, parfaitement limpide, j'ai procédé à la détermination de son titre ainsi que je l'ai exposé pour l'essai I. L'eau mère a reçu, en *deux fois, vingt* centimètres cubes de liqueur décime de chlorure de potassium, sans fournir, sous l'influence de cinq gouttes exploratrices d'azotate d'argent, trace de zone opalescente après une attente de quinze minutes. Ayant reçu *vingt et un centimètres cubes* de liqueur décime de chlorure de potassium, la formation d'une zone opalescente, sous l'influence de cinq gouttes exploratrices de liqueur décime d'azotate d'argent, a été *douteuse,* après une attente de quinze minutes. Ayant reçu *vingt-deux centimètres cubes* de liqueur décime de chlorure de potassium, la production d'une zone opalescente, sous l'influence de cinq gouttes exploratrices de liqueur décime d'azotate d'argent, a eu lieu en trois minutes; le trouble produit par l'argent l'a emporté sur l'opalescence résultant d'un même nombre de gouttes exploratrices de liqueur décime de chlorure de potassium. Pour obtenir une eau mère fournissant un trouble d'une même intensité, il a fallu ajouter à l'essai cinq gouttes de liqueur décime d'azotate d'argent, ce qui porte à *vingt et un centimètres cubes et huit dixièmes* le volume de liqueur décime de chlorure de potassium nécessaire pour transformer en chlorure d'argent le métal resté en dissolution.

Ce résultat conduit, pour le rapport proportionnel entre l'argent et ce chlorure de potassium, à

. : 100.000 : 69.1211.

VIII

CHLORURE DE POTASSIUM DU CHLOROPLATINATE N° 4.

	gr
Poids dans l'air du chlorure chauffé à deux reprises à 200°.	7.44528
Poids du chlorure dans le vide	7.44953
Poids de l'argent dans l'air.	10.79876
Poids de l'argent dans le vide.	10.79938

Après la dissolution de l'argent, la double décomposition de l'azotate et l'agitation mécanique pendant trois heures, l'essai a été abandonné à lui-même jusqu'au lendemain.

Dans l'eau mère, parfaitement éclaircie, j'ai procédé à la détermination de son titre, ainsi que je l'ai exposé pour l'essai II. Seulement, au lieu d'ajouter à l'eau mère, *en une seule fois, vingt et un centimètres cubes et huit dixièmes* de liqueur décime de chlorure de potassium, on y a ajouté *vingt-deux centimètres cubes* EXACTEMENT.

Après l'éclaircissement de l'essai par l'agitation et le repos subséquent, l'eau mère a fourni un trouble d'une *égale intensité* par l'addition, à un même volume, de cinq gouttes de liqueur décime d'azotate d'argent et de chlorure de potassium. Ayant ajouté à l'eau mère *cinq gouttes* de chlorure de potassium, l'essai, après son éclaircissement, a fourni un liquide se troublant sensiblement plus fortement par l'addition, à un même volume, de liqueur décime d'azotate d'argent que de liqueur décime de chlorure de potassium.

Cinq gouttes de liqueur décime d'azotate d'argent, ajoutées à l'essai, ont ramené l'eau mère à se troubler exactement de la même manière par les deux liqueurs décimes employées en même quantité dans le même volume.

Après la double décomposition opérée sur les quantités pesées, il a donc fallu *vingt-deux centimètres cubes* EXACTEMENT de liqueur décime de chlorure

de potassium pour transformer complètement en chlorure l'argent dissous.

D'après cet essai, le rapport proportionnel entre l'argent et le chlorure de potassium est

:: 100.000 : 69.1219.

IX

CHLORURE DE POTASSIUM DE LA DÉCOMPOSITION TOTALE DU CHLORATE, ET ARGENT DE LA RÉDUCTION DE L'AZOTATE D'ARGENT PUR PAR LE FORMIATE D'AMMONIUM PUR.

J'ai dit, dans l'introduction de ce mémoire, que comme contrôle de l'argent employé dans les *huit* précédentes déterminations du rapport proportionnel entre ce métal et le chlorure de potassium, j'en ai exécuté *deux* en me servant du métal obtenu par la réduction de l'azotate d'argent pur par le formiate d'ammonium. L'argent précipité ainsi étant fortement hygroscopique, et partant d'une pesée difficile, sinon impossible, dans la limite d'exactitude voulue, a été chauffé dans un creuset d'argent pur fermé, placé dans un moufle de fourneau de Wiesnegg porté à la température de l'ébullition du soufre. L'argent s'est ainsi fortement contracté; de jaune et pulvérulent, il est devenu d'un blanc mat et pulvérulent. Sa pesée dans l'air s'est faite avec une grande facilité.

Poids dans l'air du chlorure de potassium chauffé à deux reprises à 200°	7.44540
Poids du chlorure dans le vide	7.44968
Poids de l'argent dans l'air	10.79890
Poids de l'argent dans le vide	10.79953

Après la dissolution de l'argent, la double décomposition de l'azotate et l'agitation mécanique pendant trois heures, l'essai a été abandonné à lui-même jusqu'au lendemain.

Dans l'eau mère parfaitement éclaircie, j'ai procédé à la détermination de

son titre, ainsi que je l'ai exposé pour l'essai II. J'ai ajouté, *en une seule fois,* à l'eau mère, *vingt-deux centimètres cubes* de liqueur décime de chlorure de potassium, qui y ont produit un trouble abondant.

Après l'éclaircissement de l'essai par une agitation suffisamment prolongée et un repos subséquent, l'eau mère a fourni un trouble d'une *inégale intensité* par l'addition à un même volume de cinq gouttes de liqueur décime d'azotate d'argent et de chlorure de potassium. Le trouble produit par le chlorure de potassium l'emportait sensiblement sur celui fourni par l'azotate d'argent. Ayant ajouté à l'eau mère dix gouttes de liqueur décime de chlorure de potassium, j'ai constaté, après son éclaircissement, que l'essai donnait un trouble d'une *égale intensité* par l'addition à un même volume de cinq gouttes de liqueur décime d'azotate d'argent et de chlorure de potassium.

Pour contrôler ce résultat, j'ai ajouté de nouveau *cinq gouttes* de liqueur décime de chlorure de potassium à l'eau mère; après l'éclaircissement de l'essai, le trouble produit par l'azotate l'a emporté en intensité sur celui fourni par le chlorure. Ayant annihilé les cinq gouttes de chlorure décime par cinq gouttes d'azotate décime, j'ai constaté, sans doute possible, l'*égalité* des troubles produits dans l'eau mère par l'addition de volumes égaux de deux liqueurs décimes à un même volume d'eau mère.

L'essai a donc exigé exactement *vingt-deux centimètres cubes et quatre dixièmes* de liqueur décime de chlorure de potassium pour transformer en chlorure d'argent l'azotate resté libre.

D'après cette détermination, le rapport proportionnel entre l'argent et le chlorure de potassium est

: 100.000 : 69.1249.

X

CHLORURE DE POTASSIUM DE LA DÉCOMPOSITION TOTALE DU CHLORATE, ET ARGENT DU FORMIATE D'AMMONIUM.

	gr
Poids du chlorure dans l'air	7.44575
Poids du chlorure dans le vide	7.45003
Poids de l'argent dans l'air.	10,79940
Poids de l'argent dans le vide.	10.80000

Après la dissolution de l'argent, la double décomposition de l'azotate et l'agitation mécanique pendant trois heures, l'essai a été abandonné à lui-même jusqu'au lendemain.

Dans l'eau mère parfaitement éclaircie, j'ai procédé à la détermination de son titre, ainsi que je l'ai exposé pour l'essai II. A cet effet, j'ai ajouté, *en une seule fois,* à l'eau mère, *vingt-deux centimètres cubes* de liqueur décime de chlorure de potassium, qui y ont produit un trouble abondant.

Après l'éclaircissement de l'essai par une agitation suffisamment prolongée et un repos subséquent, l'eau mère a fourni un trouble d'une *inégale intensité* par l'addition, à un même volume, de cinq gouttes de liqueur décime d'azotate d'argent et de chlorure de potassium. Le trouble produit par le chlorure de potassium l'emportait sur celui fourni par l'azotate d'argent, toutefois pas *au même degré* que dans l'essai n° IX, exécuté concurremment avec lui. J'ai ajouté à l'eau mère *cinq gouttes* de liqueur décime de chlorure de potassium et j'ai constaté, après son éclaircissement, que l'essai donnait un trouble d'une *égale intensité* par l'addition, à un même volume, de cinq gouttes de liqueur décime d'azotate d'argent et de chlorure de potassium. Cette égalité de trouble s'est produite en deux minutes et s'est maintenue pendant cinq minutes.

L'essai a donc exigé exactement *vingt-deux centimètres cubes et deux dixièmes* de liqueur décime de chlorure de potassium pour transformer en chlorure d'argent l'azotate de ce métal resté libre.

D'après cette détermination, le rapport proportionnel entre l'argent et le chlorure de potassium est

:: 100.000 : 69.1238.

XI

Dans l'introduction de ce mémoire, j'ai dit qu'en opérant la double décomposition entre des poids d'argent et de chlorure de potassium, calculés d'après l'hypothèse de Prout, il reste toujours de l'argent libre dans l'eau mère au sein de laquelle cette double décomposition s'est accomplie. J'ai exécuté un essai pour prouver qu'il en est ainsi, et pour déterminer en même temps la quantité de métal existant à l'état d'azotate, après la réaction. Dans ce but, j'ai pris un poids *triple* d'argent et de chlorure de potassium, j'ai consacré un tiers environ de l'eau mère à l'essai de son titre par la méthode employée dans les *dix* déterminations consignées ci-dessus, et j'ai précipité *à part* les *deux tiers* de l'eau mère par un volume de liqueur décime d'*acide bromhydrique,* correspondant à la quantité d'argent trouvée par l'essai du *tiers*. J'ai recueilli et pesé le bromure d'argent précipité; enfin, j'ai examiné le titre de l'eau mère dont le bromure d'argent s'est séparé.

Voici comment j'ai procédé à cette détermination, dont l'exécution a été fort délicate et a exigé beaucoup de temps et des soins exceptionnels, mais dont les résultats résolvent indiscutablement le problème posé.

J'ai employé une partie de l'argent ayant servi aux essais IX et X, et du chlorure de potassium provenant du chlorate.

Poids dans l'air du chlorure de potassium chauffé à deux reprises à 200°	22.33720
Poids du chlorure dans le vide	22.35004
Poids de l'argent dans l'air	32.39810
Poids de l'argent dans le vide	32.40000

J'ai introduit l'argent dans un flacon de verre de *huit centimètres* de diamètre extérieur, dont j'avais soigneusement déterminé la capacité en le pesant plein d'air sec et plein d'eau pure à 15°1, étant muni de son bouchon. La voûte du flacon était surmontée d'un goulot ayant une ouverture de 3 centimètres de diamètre, dans laquelle était rodé à l'émeri et douci au colcotar un bouchon de verre à tête carrée et terminée en pointe pénétrant dans le flacon. Sur la base du goulot était soudé un anneau épais de verre, sur la circonférence duquel était soigneusement rodé un capuchon ou cloche de verre, servant de fermeture au flacon lorsque son bouchon n'était pas engagé dans le goulot.

Pour dissoudre l'argent, j'ai versé dans le flacon *nonante-sept centimètres cubes* d'acide azotique à 1.24 de densité. Après avoir fermé le flacon à l'aide de son bouchon, j'ai appliqué le capuchon et j'ai abandonné le tout à la température ordinaire, tant que l'argent, qui s'est rapidement entouré d'azotate cristallisé, a paru réduire l'acide azotique. Au bout d'une semaine, j'ai achevé la dissolution de l'argent en opérant comme je l'ai exposé dans l'introduction de ce mémoire. La dissolution étant effectuée, j'ai éliminé autant que possible les vapeurs nitreuses de la solution argentine acide, et j'ai ajouté de l'eau pure chauffée en quantité convenable. Après le refroidissement, j'ai descendu le flacon dans un double sac de toile teinte en noir, et je l'ai porté *dans la chambre obscure,* où j'ai exécuté toutes les opérations dont il me reste à exposer les détails.

En engageant dans le goulot du flacon, incliné à 45°, le bout du tube contenant le chlorure de potassium pesé, j'ai fait glisser celui-ci dans le

liquide ainsi que les eaux de lavage du tube. J'ai complété le volume de l'eau jusqu'à remplir le flacon aux *deux tiers*. Le volume de l'eau mère se trouvait ainsi exactement le même que dans les précédents essais.

Après avoir bouché le flacon, serré et fixé le bouchon, on a soumis le tout, pendant trois heures, à une agitation mécanique. Au bout de ce temps, on a abandonné l'essai à lui-même jusqu'au lendemain. Le chlorure d'argent produit se trouvait ainsi dans le même état physique que celui des essais précédents. J'ai ajouté ensuite de l'eau pure au flacon, de manière à le remplir à *cinq centimètres près environ*. Le chlorure d'argent pulvérulent étant pénétré d'une eau mère plus forte des *deux tiers* que la nouvelle eau mère, après avoir bouché le flacon, serré et fixé le bouchon, on a soumis encore pendant trois heures l'essai à une douce agitation. J'ai placé ensuite debout le flacon enveloppé dans un cylindre de fer-blanc, contenant de l'eau froide, de manière à amener à 15° la température de l'eau mère qui avait 23°. Lorsque cette température a été atteinte, à l'aide de l'eau de lavage du thermomètre ayant servi à cette opération, j'ai rempli complètement le flacon, ayant soin de faire pénétrer convenablement le bouchon dans le goulot. J'ai retourné alors à plusieurs reprises le flacon sur lui-même pour mêler uniformément le peu d'eau ajoutée à l'eau mère, et après avoir débouché le flacon d'essai et enlevé le bouchon, j'ai appliqué le capuchon sur le goulot, pour servir de fermeture au flacon. Dans cet état, j'ai abandonné l'essai à lui-même, dans l'*obscurité absolue,* jusqu'à ce que l'eau mère fût devenue d'une *limpidité parfaite,* ce qui ne s'est réalisé qu'après une attente de deux jours et trois nuits.

Ayant amené de nouveau l'eau mère à 15°, j'en ai prélevé, à l'aide d'un siphon, exactement *un litre* que j'ai reçu dans un vase à précipiter en verre de Bohême, de 1,200 c. c. de capacité, dont j'avais soigneusement déterminé le poids en me servant comme contrepoids d'un vase de même verre et de poids identique. Après avoir couvert d'un plan de verre le vase à précipiter, je l'ai descendu dans un cylindre de fer-blanc muni d'un couvercle

de même métal. Je reviendrai plus loin sur l'emploi que j'ai fait du litre d'eau mère prélevé.

Après avoir ajouté au flacon l'eau de lavage du siphon qui avait servi à soutirer le litre d'eau mère, j'ai procédé à la recherche du titre de l'eau mère restée dans le flacon d'essai. Je me suis assuré d'abord que l'eau mère ne produisait pas de zone opalescente par l'addition de cinq gouttes exploratrices de liqueur décime d'azotate d'argent; après avoir annihilé par l'addition de cinq gouttes de liqueur décime de chlorure de potassium les cinq gouttes de liqueur décime d'argent, on a ajouté, *une seule fois, vingt-deux centimètres cubes* de liqueur décime de chlorure de potassium qui y ont produit un *trouble abondant*.

Après une agitation d'une demi-heure et un repos subséquent suffisamment prolongé, l'eau mère limpide s'est troublée plus fortement par la liqueur décime de chlorure de potassium que par la liqueur décime d'azotate d'argent, ajoutées à volume égal à des volumes égaux d'eau mère. Il a fallu ajouter à l'eau mère, d'abord *dix* gouttes, ensuite *cinq* gouttes de liqueur décime de chlorure de potassium, pour l'amener à produire un trouble d'une égale intensité par l'emploi des deux liqueurs décimes.

L'eau mère restée dans le flacon d'essai a donc exigé *vingt-deux centimètres cubes et quinze gouttes* de liqueur décime de chlorure de potassium, soit *vingt-deux centimètres cubes et six dixièmes*.

	cm3
La capacité du flacon étant, à 15°.	1527.800
Le volume du chlorure d'argent produit par 32gr400 de métal étant	7.777
Il y avait donc initialement dans le flacon un volume d'eau mère de	1520.023
dont on a soustrait	1000.000
L'eau mère restée dans le flacon mesurait donc	520.023

qui ont exigé l'addition de *vingt-deux centimètres cubes et six*

dixièmes de liqueur décime de chlorure de potassium pour amener l'eau mère à produire un trouble d'une égale intensité par l'emploi des deux liqueurs décimes.

Les 1,520^{cm3}023 auraient donc exigé	66.060
Les 1,000^{cm3} de liquide soustrait doivent donc exiger .	43.460

S'il est vrai, ainsi que cela résulte de mes *Recherches de statique chimique,* que lorsque, dans un essai d'argent, l'eau mère ne se trouble pas par la liqueur décime d'argent, mais bien par la liqueur décime de chlorure, l'argent se trouve dans cette eau mère exclusivement à l'état d'azotate; le *litre* d'eau mère soustrait doit contenir 0^{gr}043 46 d'argent à l'état d'azotate.

Pour rechercher si tel est le cas, j'ai ajouté dans le litre d'eau mère prélevé et conservé à cet effet dans le vase à précipiter dont j'ai parlé ci-dessus, *quarante-trois centimètres cubes et douze gouttes* de liqueur décime d'*acide bromhydrique.* Cette liqueur décime avait été préparée avec tous les soins possibles, et vérifiée d'après la méthode indiquée dans mon mémoire sur la *Détermination du rapport proportionnel entre l'argent et les bromures,* pour s'assurer si, sous l'unité de volume, elle précipite la liqueur décime d'argent, sans laisser ni argent ni brome dans l'eau mère.

Après avoir opéré à l'aide d'une tige de verre le mélange des 43 centimètres cubes et douze gouttes de liqueur décime d'acide bromhydrique avec le litre d'eau mère contenue dans le vase à précipiter placé dans un cylindre de fer-blanc, muni d'un couvercle, et après avoir fermé le cylindre à l'aide de son couvercle, j'ai abandonné le liquide trouble à l'éclaircissement spontané. Cet éclaircissement a duré *douze* jours, à la température ordinaire, pour s'effectuer complètement. J'ai décanté alors le liquide limpide surnageant le bromure d'argent. Ce bromure était fortement adhérent aux parois du vase, et principalement au fond, qu'il tapissait en blanc. Ayant laissé égoutter autant que possible le liquide mouillant les parois,

j'ai procédé à l'aide de *cinquante centimètres cubes* d'eau pure *glacée,* lancée contre les parois, au lavage du vase et du bromure. L'eau de lavage s'étant troublée par du bromure en suspension, elle a été abandonnée à elle-même jusqu'au lendemain dans le vase incliné à 45°, placé dans une armoire en métail. Étant alors devenue limpide, je l'ai décantée et remplacée par un volume égal d'eau pure, glacée, lancée encore sur les parois du vase. Le *surlendemain* seulement, la seconde eau de lavage est devenue limpide; je l'ai décantée alors et recueillie pour être examinée avec la première eau.

Après avoir laissé sécher le vase à la température ordinaire, dans l'armoire en métal, je l'ai porté dans une étuve chauffée à 125°, puis je l'ai abandonné au refroidissement dans un meuble en bois, supportant la cage de la balance, et je l'ai pesé, après six heures de refroidissement, dans les mêmes conditions qu'en premier lieu. Son poids étant déterminé, j'ai dissous le bromure d'argent adhérent, qui était devenu jaune, dans une solution diluée de cyanure de potassium. J'ai lavé ensuite le vase à l'eau pure. Après l'avoir abandonné à une dessiccation lente, je l'ai porté à 125°; puis je l'ai laissé se refroidir dans le meuble supportant la balance et, le lendemain, je l'ai pesé une troisième fois.

Voici les résultats de ces pesées, de l'exactitude desquelles je puis répondre à $\pm 0^{gr}000\ 15$:

	gr
Poids du vase à précipiter avant	161.319 70
Poids du vase *avec* le bromure	161.394 60
Poids du vase *sans* le bromure	161.319 60
D'où le poids du bromure	0.075 00
Contenant argent	0.043 02
D'après l'essai du titre de l'eau mère, le poids du bromure devait être	0.075 65
Contenant argent	0.043 46

Enfin, j'ai soumis l'eau mère dont le bromure d'argent s'est déposé, et les eaux de lavage du vase et du bromure, à l'examen suivant :

Eau mère. — 50 centimètres cubes de l'eau mère introduits dans un vase cylindrique de 3 centimètres de diamètre, ayant reçu cinq gouttes exploratrices de liqueur décime d'azotate d'argent, ont produit, après une attente de *sept* minutes, une zone opalescente d'une *faiblesse extrême*. Après avoir mélangé les gouttes exploratrices restées à la surface, le liquide s'est montré manifestement *trouble*.

50 centimètres cubes de l'eau mère introduits dans un vase cylindrique de 3 centimètres de diamètre, ayant reçu cinq gouttes exploratrices de liqueur décime d'acide bromhydrique, n'ont produit aucune zone opalescente après une attente de quarante-cinq minutes. Après avoir mélangé les gouttes exploratrices restées à la surface, le liquide s'est montré aussi limpide que le même volume d'eau mère, examiné dans un cylindre de mêmes dimensions. Ayant saturé l'eau mère par de l'acide sulfhydrique, elle est restée absolument incolore, mais elle a *blanchi* par l'oxydation de l'acide sulfhydrique à l'air.

L'eau mère ne renferme donc pas de trace appréciable d'argent, elle contient des traces d'acide bromhydrique, peut-être de l'acide chlorhydrique.

J'ai essayé de doser l'acide bromhydrique et de rechercher l'existence de l'acide chlorhydrique.

A cet effet, j'ai préparé, dans un flacon d'essai de 750 centimètres cubes de capacité, du bromure d'argent pur, en dissolvant 5 grammes d'argent dans l'acide azotique, en précipitant l'azotate par de la liqueur *normale* d'acide bromhydrique en léger excès et en lavant dans l'obscurité absolue le précipité de bromure d'argent jusqu'à ce que l'eau de lavage ne se troublât plus par la liqueur décime d'azotate d'argent.

J'ai versé sur le bromure d'argent ainsi lavé *cinq cents centimètres cubes* de

l'eau mère décantée ; après un repos convenable et l'éclaircissement complet du liquide, j'ai répandu à sa surface *cinq gouttes* de liqueur décime d'azotate d'argent qui, au bout de neuf minutes, y ont produit une zone opalescente sensible, mais d'une faiblesse extrême.

On a soumis à l'essai une *douce* agitation pendant une demi-heure, et on l'a abandonné ensuite au repos pendant deux heures.

L'eau mère a reçu *deux* gouttes de liqueur décime d'azotate d'argent, lesquelles ont produit, au bout de quinze minutes, une zone opalescente tellement faible qu'elle était incontestablement à la limite de la *visibilité*

Après l'éclaircissement par l'agitation suivie d'un long repos, l'eau mère n'a plus donné de zone opalescente par l'addition de deux gouttes de liqueur décime d'azotate d'argent et une attente de vinq-cinq minutes. Ayant remué le liquide pour y répandre l'argent et ayant fait tomber à sa surface deux gouttes de liqueur décime d'acide bromhydrique, l'essai a laissé apercevoir, après sept minutes d'attente, une zone opalescente d'une faiblesse extrême, mais sur l'existence de laquelle le doute était impossible.

On a agité un instant l'essai et on l'a abandonné ensuite pendant vingt-quatre heures à lui-même dans l'obscurité absolue. Au bout de ce temps, on a prélevé de l'eau mère, qui était d'une limpidité parfaite, et on a introduit 50 centimètres cubes dans un vase cylindrique et 50 centimètres cubes dans un second vase cylindrique. A la surface du liquide de l'un des vases, on a répandu *une* goutte de liqueur décime d'azotate d'argent et à la surface du liquide de l'autre vase on a répandu une goutte de liqueur décime d'acide bromhydrique. Après une attente de *trente* minutes, il ne s'est produit de zone opalescente ni dans l'un ni dans l'autre liquide d'essai.

La recherche du brome par l'argent et la recherche de l'argent par le brome pouvant se faire par *une* goutte de liqueur décime d'une *dilution double* de celle dont je me suis servi, il en résulte que l'essai est terminé et que les 500 centimètres cubes d'eau mère contiennent une quantité d'acide brom-

hydrique représentée par *sept gouttes* de liqueur décime, soit par $0^{gr}00028$ d'argent, et *ne renfermant pas de l'acide chlorhydrique*. En effet, s'il y avait eu une quantité appréciable de cet acide, la liqueur décime d'argent aurait dû troubler l'eau mère, car l'acide bromhydrique, en précipitant du chlorure d'argent dissous, met de l'acide chlorhydrique en liberté.

Le litre d'eau mère décantée du bromure d'argent contient donc une quantité d'acide bromhydrique représentée par $0^{gr}00056$ d'argent.

Eaux de lavage du vase cylindrique et du bromure d'argent. — Les eaux de lavage ne se sont troublées ni par la liqueur décime d'azotate d'argent, ni par la liqueur décime d'acide bromhydrique; par leur saturation par l'acide sulfhydrique, elles sont restées absolument incolores.

Il est donc prouvé avec certitude qu'après la double décomposition opérée entre des poids d'argent et de chlorure de potassium, calculés conformément à l'hypothèse de Prout, il reste de l'argent à l'état d'azotate dans l'eau mère, au sein de laquelle la double décomposition s'est accomplie.

Dans l'expérience que je viens de décrire en détail, la quantité d'argent restée libre s'élève :

A. D'après le titre trouvé aux 520/1520 de l'eau mère, à .	0.06606
B. D'après le poids du bromure d'argent fourni par 1000/1520 de l'eau mère, à.	0.86539

soit 1/500 du poids de l'argent employé.

Le rapport proportionnel entre l'argent et le chlorure de potassium du chlorate est :

D'après *A* :: 100.000 : 69.1225

D'après *B* :: 100.000 : 69.1211

En résumant les données qui précèdent, on arrive aux résultats consignés dans le tableau suivant :

Première série de déterminations du rapport proportionnel entre l'argent et le chlorure de potassium.

NUMÉROS D'ORDRE.	ORIGINE du chlorure de potassium	ORIGINE de l'argent.	D'après l'expérience 100.000 d'argent sont proportionnels à chlorure de potassium :	D'après l'hypothèse de Prout 100.000 d'argent sont proportionnels à chlorure de potassium :
Essai préliminaire.	Chlorure de potassium du chlorate.	Argent fondu, coulé, exposé dans le vide au rouge et laminé.	69.1227	68.981
I	Idem.	Idem.	69.1236	Idem.
II . . .	Idem.	Idem.	69.1234	Idem.
III . . .	Chlorure formé en même temps que le perchlorate.	Idem.	69.1244	Idem.
IV . . .	Idem.	Idem.	69.1235	Idem.
V. . . .	Chlorate du perchlorate.	Idem.	69.1228	Idem.
VI . . .	Idem.	Idem.	69.1222	Idem.
VII . . .	Chlorure du chloroplatinate n° 4.	Idem.	69.1211	Idem.
VIII . . .	Idem.	Idem.	69.1219	Idem.
IX . . .	Chlorure du chlorate.	Argent de l'acide formique en mousse.	69.1249	Idem.
X . . .	Idem.	Idem.	69.1238	Idem.
XI, *a* et *b* .	Idem.	Idem.	69.1225 69.1211	Idem.
		MOYENNE. . .	69.1229	68.981

Les résultats inscrits dans le tableau ci-dessus s'écartent de la moyenne en *plus* et en *moins* de *deux unités* à la *troisième décimale*. Eu égard au doute qui existe sur le poids vrai du chlorure de potassium mis en expérience, on peut considérer ces résultats comme identiques et conclure à l'identité du chlorure du chlorate, du chlorure qui se forme en même temps que le perchlorate, du chlorure du perchlorate, du chlorure du chloroplatinate de potassium.

Enfin, si l'argent employé est pur et constitue toujours un métal identique à lui-même, la masse de chlorure de potassium requise est de 1/486 plus grande que celle que présuppose l'hypothèse de Prout. Pour résoudre cette question, j'ai entrepris une seconde série de déterminations dont je vais rendre compte.

SECONDE SÉRIE DE DÉTERMINATIONS EN COLLABORATION DE M. DEPAIRE.

DE L'ARGENT DE PROVENANCES DIFFÉRENTES.

Après que nous avions mesuré le poids spécifique de l'argent sous les différents états et conditions, MM. Nyst et Cabillaux, essayeurs à l'Administration des monnaies, à Bruxelles, dont le concours a été si précieux lors des recherches de statique chimique exécutées par l'un de nous sur le chlorure et bromure d'argent, ont bien voulu se charger de déterminer le titre de ces métaux. A cet effet, ils ont soumis au laminage les différents échantillons d'argent en notre possession. Nous donnons ailleurs le résultat du travail de MM. Nyst et Cabillaux.

Quel qu'ait été l'état de l'argent, le laminage a eu lieu entre des cylindres d'acier Krupp, fortement huilés, pour empêcher, dans la limite du possible, la pénétration de l'acier dans l'argent, préalablement huilé lui-même. Il a

été porté, sans recuit, jusqu'à la réduction des lames également huilées à une épaisseur de 1/2 à 1/3 de millimètre.

Pour priver les lames de l'huile adhérente, nous les avons introduites dans un appareil à reflux, où elles ont été traitées à *deux reprises* à la vapeur d'alcool anhydre.

Les lames dégraissées ont été mises en digestion, pendant vingt-quatre heures, dans de l'eau acidulée par 5 p. c. de son volume d'acide chlorhydrique concentré, privé absolument de fer [1]. Lorsque nous avons reconnu la présence du fer dans l'eau acidulée dans laquelle le métal avait séjourné, nous avons renouvelé le traitement. La seconde eau acide n'a pas fourni trace de fer, preuve que le métal provenait du laminage et n'était pas contenu dans l'argent avant sa réduction en lames.

Après lavage des lames traitées ainsi, elles ont été mises en digestion dans l'ammoniaque pure, puis lavées à l'eau pure et desséchées à la température de 190 à 200°.

Nous avons admis, pour poids spécifique des lames, 10.500 à 15°. C'est, en effet, cette densité que nous avons trouvée aux lames d'argent provenant du laminage d'argent fondu sous une couche de borax, que le métal ait été frappé ou non frappé.

DU CHLORURE DE POTASSIUM DE PROVENANCES DIFFÉRENTES.

Dans la note jointe à la notice n° XIII du mémoire sur l'*Argent,* il est dit que la *moitié environ* du chlorure de potassium décrit dans le travail intitulé : *Recherches chimiques sur le chlorure, le chlorate, le perchlorate et le*

[1] L'eau acide dans laquelle les lames avaient séjourné a contenu ou n'a pas contenu des traces de fer suivant que le métal qui avait fourni les lames était *mou* ou *dur*. L'argent fondu au dard du chalumeau aérhydrique dans une cavité de chaux pure et l'argent fondu sous un flux de chlorure de calcium, étaient *durs;* tandis que le métal fondu au dard aérhydrique dans une cavité de phosphate *basique* de calcium ou sous un flux de borax, était *mou.*

chloroplatinate de potassium, a échappé *partiellement* aux conséquences de l'incendie du Palais du Midi. En effet, avant le transfert du laboratoire de chimie du *Musée de l'Industrie* à l'École industrielle établie au Palais du Midi, une partie des chlorures préparés avait été transportée dans le laboratoire particulier de l'un de nous et avait été enfermée dans un coffre-fort. Cette partie a donc été conservée intacte. Elle se composait : 1° de deux échantillons de chlorure provenant de la décomposition du perchlorate; 2° d'un échantillon de chlorure formé en même temps que le perchlorate; 3° d'un échantillon du chlorure du chlorate dont la majeure partie avait servi à la préparation des chloroplatinates de potassium; 4° enfin de trois échantillons de chlorure provenant des chloroplatinates.

Tous les échantillons des chlorures transférés au Palais du Midi ont été plus ou moins altérés par la vapeur d'eau qui a pénétré dans les flacons qui les contenaient, quoique ceux-ci fussent bouchés à l'émeri.

Toute la provision du chlorure du chlorate, quel que fût son état, les échantillons des chlorures du perchlorate et des chloroplatinates, qui étaient sous forme de PETITS *cassons ayant servi à la mesure de leur poids spécifique, ont été complètement perdus.*

Le chlorure du *perchlorate* ainsi que celui des chloroplatinates ayant été conservés à l'état de cassons *très volumineux,* étaient légèrement humectés à leur surface et partant susceptibles d'être remis en état pour servir à la détermination de leur rapport proportionnel avec l'argent.

Nous avons procédé, ainsi qu'il suit, à cette mise en état :

Après avoir arrosé d'un jet délié d'eau pure glacée la surface des cassons *les plus volumineux,* pour enlever à celle-ci les traces de solution saline adhérente, nous avons séché à 200° une partie du restant de ces cassons et nous avons dissous l'autre partie dans l'eau pure, de manière à obtenir une solution saturée. A l'aide d'un jet délié de cette solution saturée, nous avons arrosé la surface des cassons *moins* volumineux contenus dans les flacons et non lavés encore, de manière à déplacer aussi complètement que

possible le liquide salin qui y adhérait. Après ce lavage, ces cassons ont été séchés à l'étuve vers 200° et conservés pour être employés.

Les cassons moins volumineux encore qui, partant, n'étaient pas susceptibles d'être restaurés par un lavage, ont été introduits dans une grande capsule de platine et dissous dans l'eau pure. Nous avons ajouté à cette solution le liquide ayant servi au lavage des deux parties des cassons volumineux. L'examen auquel nous avons soumis la solution nous a permis d'y constater la présence de traces de sulfate, de traces de sodium, de calcium, de fer et de cuivre.

Pour éliminer la majeure partie du calcium de la solution, nous l'avons portée à l'ébullition et y avons ajouté quelques gouttes de solution de carbonate *ammoniacal* d'ammonium pur. Après refroidissement et un repos de vingt-quatre heures, le liquide a été filtré pour séparer les traces de carbonate calcique et d'oxyde ferrique précipités.

Nous avons porté de nouveau à l'ébullition le liquide filtré, très faiblement ammoniacal, et nous l'avons saturé d'acide sulfhydrique. Nous l'avons filtré bouillant pour séparer les traces de sulfure de cuivre produit.

Dans le liquide filtré, parfaitement incolore, nous avons dissous du chlorure d'ammonium pur et, après avoir évaporé la solution jusqu'à siccité, nous avons chauffé jusqu'au *rouge très sombre* la masse saline restante pour transformer en chlorure les traces des sulfates alcalins qui y sont contenus.

Le résidu, parfaitement blanc, mais à réaction acide, par l'excès de chlorure d'ammonium, a été repris par de l'eau chaude. La solution, parfaitement limpide, a été additionnée d'alcool à 96°, en quantité suffisante pour précipiter la majeure partie du chlorure de potassium.

Le précipité, reçu dans un grand entonnoir de platine et essoré à la trompe, a été redissous dans l'eau et la solution a été précipitée encore par de l'alcool. Après avoir été essoré à la trompe, le chlorure a été repris une troisième fois par l'eau et la solution a été additionnée d'alcool jusqu'à cessation de précipité. Après essorage, le chlorure a été séché dans l'enton-

noir de platine. Il a été fondu ensuite dans une capsule de platine pur, placée dans un moufle de fourneau de Wiesnegg, chauffé au point de fusion de l'argent. Le chorure a été maintenu en fusion jusqu'à ce que les gaz provenant du chlorure d'ammonium qui y était contenu fussent complètement éliminés.

Après avoir éteint le gaz allumé sous le moufle, nous avons laissé se solidifier lentement le chlorure dans la capsule de platine. La masse saline était parfaitement incolore, transparente, dépourvue de toute trace de bulle gazeuse. Elle adhérait aux parois de la capsule au point qu'il a fallu, pour la détacher, bosseler le vase en frappant sa paroi opposée. Le poids du chlorure de potassium obtenu ainsi s'est élevé à environ 56 grammes.

Les solutions salines alcooliques, provenant de la précipitation des solutions aqueuses saturées, furent réunies et évaporées dans une grande cucurbite de platine couverte de son chapiteau; le liquide, saturé vers 100°, fut versé dans trois fois son volume d'alcool à 96°, et le précipité essoré fut soumis au même traitement que le chlorure décrit ci-dessus ayant fourni les 56 grammes. Nous avons obtenu ainsi 7 grammes environ de chlorure de potassium fondu, incolore et transparent.

Les nouvelles liqueurs alcooliques séparées des précipités produits furent évaporées jusqu'à siccité; elles fournirent $0^{gr}850$ de chlorure de potassium fondu.

L'examen auquel nous avons soumis les trois chlorures dont il est parlé ci-dessus a donné les résultats suivants :

Le chlorure du poids de 56 grammes colore en bleu *foncé* le dard du chalumeau aérhydrique; l'analyse prismatique de ce dard laisse apercevoir, à côté du spectre potassique, la raie sodique *excessivement* affaiblie, cependant sensiblement plus prononcée que celle du dard brûlant dans l'air de la salle où se fait l'observation.

Le chlorure se volatilise sans laisser trace de résidu visible au microscope.

Le chlorure de potassium du poids de 7 grammes colore en bleu *violacé* le dard du chalumeau aérhydrique; l'analyse prismatique du dard violacé permet d'apercevoir la raie sodique faible, cependant sensiblement plus prononcée que celle donnée par le premier chlorure. Il se volatilise sans laisser trace de résidu visible au microscope; mais l'analyse prismatique des dernières vapeurs potassiques a permis de constater la présence très fugitive de la raie verte calcique.

Le chlorure du poids de $0^{gr}850$ colore le dard du chalumeau aérhydrique en *violet;* l'analyse prismatique du dard violet laisse apercevoir, à côté du spectre potassique, les raies sodiques et calciques prononcées. L'analyse prismatique de l'étincelle éclatant au-dessus de la surface d'une solution de ce chlorure, conduit au même résultat.

Nous avons considéré comme *purs les cassons volumineux de chlorure lavés, ainsi que le premier chlorure du poids de 56 grammes.*

POIDS SPÉCIFIQUE DU CHLORURE DE POTASSIUM EMPLOYÉ POUR LES DÉTERMINATIONS.

Nous avons mesuré à nouveau ce poids spécifique en nous servant, d'une part, du chlorure de potassium du chloroplatinate, et, d'autre part, du chlorure de potassium du perchlorate, en y consacrant une partie des 56 grammes décrits ci-dessus.

L'un de nous ayant été fortement incommodé par la vapeur de l'essence de térébenthine qui s'est répandue abondamment dans l'air lors de la mesure du poids spécifique dont il est parlé dans la première série de déterminations, nous avons pris le parti d'exécuter cette mesure dans le sulfure carbonique, en recourant à la méthode dite *du flacon.* Ce procédé, on le sait, comporte deux causes d'erreur : la première provient de la difficulté qui existe de fermer deux fois de suite, de la même manière, le flacon dans lequel on opère; la seconde réside dans la volatilisation du

liquide que renferme le flacon, lors même que celui-ci est parfaitement bouché.

Nous avons vaincu la première difficulté en opérant comme il suit : après avoir rempli le flacon à densité soit d'eau, soit de sulfure de carbone, nous avons laissé descendre par son propre poids, dans l'ouverture, le tube rodé qui lui sert de bouchon. Cela fait, nous avons déposé, sur l'extrémité supérieure du tube, un poids de *cent grammes,* que nous avons maintenu pendant cinq minutes. Par suite de l'élasticité du verre, le diamètre du tube soudé au flacon s'élargit et un même volume du bouchon y pénètre. On observe, en effet, qu'au moment de la pose du poids sur l'extrémité du tube, la colonne de liquide contenue dans le tube capillaire s'élève brusquement, pour rester ensuite stationnaire. En retirant le poids, le bouchon serre assez dans l'ouverture pour qu'il faille un effort notable, exercé sur le corps du flacon, pour le retirer. L'expérience nous a prouvé qu'en agissant ainsi on parvient à obtenir un poids constant du liquide contenu dans le flacon, à *trois milligrammes près,* pour un poids de sulfure de carbone de $73^{gr}809$ et un poids d'eau de $58^{gr}108$, bien entendu en réalisant l'égalité de température dans les pesées du flacon plein de liquide.

Pour amener l'égalité de température entre le liquide contenu dans le flacon à densité et l'air de la cage de la balance, nous avons rempli l'appareil de liquide ayant la température de cet air, et nous avons maintenu pendant *une demi-heure* l'appareil sous une grande cloche placée à côté de la cage ouverte de la balance, en ayant soin de nous retirer immédiatement de la salle, située au nord et dont la température reste constante dans ce cas. Au bout de ce temps, en prenant le flacon à l'aide d'une pince, nous l'avons déposé sur le plateau de la balance et nous avons attendu que, par suite de l'évaporation que subit le sulfure carbonique dans le flacon le mieux rodé, le niveau du liquide fût abaissé jusqu'au trait circulaire tracé sur le tube capillaire soudé au bouchon. En agissant de cette manière, nous avons observé que, suivant la température, deux appareils employés

perdent de leur poids, par volatilisation du sulfure carbonique, de $0^{mg}75$ à $0^{mg}90$ *par minute*. Nous avons obtenu ainsi, pour poids spécifique du sulfure de carbone, 1.2702 et 1.2705 à 16°. En 1874, l'un de nous a trouvé pour poids spécifique de ce composé 1.27087 à 14°4 [1] par une autre méthode de détermination.

Nous avons pesé dans un tube bouché à l'émeri le chlorure de potassium concassé en fragments de dimensions convenables et chauffée vers 200° à l'air sec, dans le tube même, jusqu'à poids constant. Nous avons introduit ensuite le chlorure dans l'appareil à densité contenant une quantité suffisante de sulfure de carbone pour submerger et au delà la masse, et, afin d'éliminer l'air existant dans les fissures des cassons, nous avons placé l'appareil ouvert sous une grande cloche renfermant de l'air sec dont nous avons diminué la tension au point de faire entrer le sulfure de carbone en une vive ébullition. Après avoir laissé pénétrer de l'air sec dans la cloche, nous avons de nouveau amené le sulfure en ébullition. Pour être certains d'enlever tout l'air existant dans les fissures, nous avons renouvelé à trois reprises ces opérations.

L'appareil ayant été rempli ensuite de sulfure de carbone, de manière à faire monter une partie notable de ce liquide dans le réservoir surmontant le tube capillaire, pouvant être fermé à l'aide d'un bouchon plein, usé à l'émeri, nous avons adapté le bouchon sur le réservoir, et nous avons introduit le tout sous une cloche à bords rodés, reposant sur un plan de verre dépoli, douci, et dont la planitude était parfaite. Sous cette cloche, nous avons placé également un flacon débouché contenant du sulfure de carbone pur, afin de saturer l'air de la cloche de vapeurs de ce sulfure, et d'empêcher ainsi la volatilisation de celui remplissant l'appareil à densité. Nous avons abandonné le tout, dans cet état, pendant dix-huit heures dans la salle des balances, pour permettre au sulfure de carbone

[1] *De la détermination du rapport proportionnel entre l'argent, les chlorures et les bromures.* (*Mémoires de l'Académie royale*, année 1881, p. 45.)

contenu dans l'appareil de prendre la température de l'air de la cage de la balance.

Après avoir retiré l'appareil de la cloche, enlevé le bouchon fermant le réservoir surmontant le tube capillaire et déposé pendant cinq minutes un poids de 100 grammes sur l'appareil, nous avons soutiré le sulfure de carbone contenu dans le réservoir. Nous avons de nouveau adapté le bouchon et placé l'appareil sur le plateau de la balance, où nous l'avons laissé jusqu'à ce que la colonne de sulfure fût descendue, par l'évaporation, au niveau du trait circulaire tracé sur le tube capillaire. A ce moment, on a fixé le poids du flacon contenant à la fois le sulfure et le chlorure préalablement pesés.

Du poids de l'appareil plein d'air sec, plein d'eau, plein de sulfure de carbone, plein de sulfure de carbone et de chlorure pesé, nous avons déduit le poids spécifique du chlorure de potassium, *en ramenant toutes les pesées au vide.*

Nous sommes entrés dans les détails qui précèdent pour montrer que nous avons eu recours à toutes les précautions nécessaires devant assurer l'exactitude des mesures. En agissant ainsi, nous avons obtenu les résultats suivants :

A. Chlorure du chloroplatinate n° 1 . . .	D 16°	1.889
B. Chlorure de perchlorate	D 16°	1.921
En moyenne. . .	D 16°	1.905

Ce poids spécifique moyen représente au gramme un volume de $0^{cm3}5263$ et déplace $0^{cm3}47934$ d'air de plus que le gramme de platine servant à la pesée. En tenant compte des données météorologiques de l'air, lors de la pesée des chlorures, la densité moyenne de l'air est 1.220; par conséquent, *un gramme* de chlorure pesé dans l'air, avec un poids de platine, perd $0^{gr}000584$ de plus que celui-ci. Nous avons admis ce nombre pour réduire au vide toutes les pesées de chlorure que nous avons faites. Ce nombre est supérieur seulement de $0^{gr}0000091$ à celui ayant servi à la réduction au

vide des pesées consignées dans la première série de déterminations, et se confond absolument avec l'incertitude de la pesée.

DE LA PESÉE DU CHLORURE DE POTASSIUM.

La pesée du chlorure de potassium a été faite dans un *flacon-tube* bouché à l'émeri. Pour l'effectuer avec toute l'exactitude possible, nous avons pris les dispositions suivantes : les flacons-tubes, destinés à contenir les chlorures, ont été chauffés d'abord à 200°, à l'étuve, puis abandonnés au refroidissement dans l'air sec. Ils ont été déposés successivement sur le plateau de la balance, à côté de poids de platine placés dans un verre de montre. Comme contrepoids, nous avons déposé sur l'autre plateau un vase de verre étiqueté, des poids de laiton d'une masse égale à celle des poids de platine placés sur le plateau opposé, et ensuite du quartz en cassons dans le vase pour faire l'équilibre. Ce résultat étant réalisé, nous avons enlevé les poids de platine et nous y avons substitué des cassons de chlorate de potassium, dont le poids spécifique avait été mesuré, jusqu'au rétablissement de l'équilibre. Nous avons introduit ensuite les flacons débouchés, contenant le chlorure pesé, dans une étuve dont nous avons élevé et maintenu à 200° la température pendant une heure. Après ce laps de temps, les flacons ont été bouchés et abandonnés à l'air sec. Le lendemain, nous avons placé successivement les flacons-tubes sur le plateau de la balance, en leur opposant, sur le plateau opposé, la tare y correspondant. Sur *seize* pesées préparées dans ces conditions, nous avons retrouvé le poids intact pour *douze* d'entre elles, dans la limite de l'exactitude de la pesée qui, pour la balance employée, était égale à $0^{gr}00005$. Lorsqu'il y a eu perte de poids, sous l'influence de l'élévation de la température, comme cela a été le cas dans quatre pesées, nous avons rétabli l'égalité en plaçant dans le verre de montre indiqué ci-dessus, du chlorure en très petits fragments, jusqu'à parfaire l'équilibre, et en introduisant, après la pesée, ce chlorure dans le

flacon-tube. Nous avons constaté que la perte de poids observée dans les quatre pesées provenait de ce que le chlorure avait pris de l'eau et avait perdu celle-ci par la chaleur. En effet, le chlorure de potassium fondu est hygroscopique lorsque la quantité d'eau existant dans l'air dépasse de 65 à 70 centièmes de la saturation. Pendant les pesées, l'air de la cage de la balance a été de 80 à 90 centièmes de la saturation aqueuse.

Pour contrôler les pesées précédentes, après avoir enlevé le chlorure du flacon-tube pour l'employer à la détermination de son rapport proportionnel avec l'argent et l'avoir lavé à l'eau pure, ainsi qu'il sera dit plus loin, nous l'avons séché en le portant de nouveau à 200°, et, après refroidissement complet à l'air sec, nous l'avons pesé une troisième fois en substituant au chlorure les poids de platine ayant servi à établir l'équilibre primitif. Dans ces pesées, il y a eu concordance parfaite entre la première et la troisième pesée.

Nous avons pris pour poids du chlorure dans l'air la différence entre le poids de platine avec lequel le flacon-tube plein d'air sec a été équilibré, et le poids qu'il a fallu ajouter ensuite pour obtenir l'équilibre stable, le tube contenant du chlorure de potassium.

DES MASSES D'ARGENT ET DE CHLORURE DE POTASSIUM EMPLOYÉES.

Le nombre des échantillons d'argent étant de *quatorze,* nous avons divisé notre travail en deux séries *A* et *B*.

La série *A* a été effectuée en admettant, d'après l'hypothèse de Prout, le poids atomique de l'argent égal à 108, et le poids moléculaire du chlorure de potassium égal à 74.5. Ces déterminations étant achevées, nous avons exécuté la série *B* en prenant pour point de départ le résultat auquel nous a conduits la série *A*. En agissant ainsi, nous avons gagné beaucoup de temps et nous avons assuré l'exactitude des résultats.

DE L'EXÉCUTION DES DÉTERMINATIONS.

Les essais ont été faits dans des flacons cylindriques de verre blanc, étiquetés, fabriqués expressément pour les expériences. Le diamètre extérieur des flacons était de 6 1/2 centimètres, leur capacité moyenne de 580 centimètres cubes, et leur goulot avait 2 centimètres de diamètre. Le bouchon étiqueté, soigneusement usé à l'émeri et douci au colcotar, était terminé en pointe qui pénétrait assez avant dans le flacon.

Pour leur donner un recuit convenable, les flacons, remplis d'eau, ont été maintenus pendant quarante-huit heures dans un bain-marie vers 100°, puis lavés successivement à l'acide azotique dilué à l'eau pure, et enfin séchés à l'air. Après avoir introduit dans chaque flacon l'argent pesé, nous y avons versé, *par gramme de métal employé, trois centimètres cubes* d'acide azotique absolument pur, à 1.24 à 15°, quantité suffisante pour dissoudre l'argent, ainsi qu'il est dit dans l'exposé de la première série des déterminations. Les bouchons ayant été serrés sur les goulots, ceux-ci ont été couverts d'un vase de verre renversé, et le tout a été abandonné à lui-même, à la température ambiante, tant que l'argent, qui s'est enveloppé au bout de deux à trois jours d'azotate cristallisé, a paru encore réduire l'acide azotique en le colorant d'abord en vert, puis fortement en bleu. A la température de 16°, ce résultat n'a été réalisé qu'au bout d'une semaine. Nous avons alors desserré les bouchons et nous avons fixé les flacons inclinés à 45° dans un bain-marie dont on a élevé la température vers 35°. L'azotate cristallisé à la surface de l'argent s'étant ainsi redissous, le métal restant a attaqué lentement l'acide azotique en produisant à la fois de l'oxyde azotique et des vapeurs rutilantes. En maintenant la température du bain à 35°, tout le métal inattaqué a été dissous en quatre heures de temps, sans que nous ayons eu à craindre l'entraînement d'une trace de solution d'azotate avec les vapeurs rutilantes que nous avons laissé échapper de temps à autre. Nous nous sommes

assurés de ce fait en essayant, à la liqueur décime d'acide bromhydrique, l'eau de lavage des bouchons le long desquels les vapeurs rutilantes se sont échappées.

L'argent étant complètement dissous, nous avons débouché les flacons et, tout en les maintenant dans leur position inclinée à 45°, nous avons élevé la température du bain à 100°, pour éliminer, autant que possible, les acides azoteux et hypoazotique dissous dans la solution azotique. Nous avons ajouté ensuite dans chaque flacon, et petit à petit, 150 centimètres cubes d'eau pure, portée vers 100°, pour chasser le restant des vapeurs rutilantes; on a remis les bouchons sur les flacons en ayant la précaution de ne pas les serrer, et l'on a abandonné le bain au refroidissement.

Le lendemain, chaque flacon, préalablement essuyé, a été descendu dans un *double* sac d'une étoffe épaisse teinte en noir, et plus long que lui de 10 centimètres, et porté enfin dans une chambre obscure.

Nous avons fixé successivement les flacons dans une position inclinée à 45° devant et parallèlement à un carreau de verre coloré en jaune légèrement orangé; après les avoir débouchés, nous avons laissé couler le long de leur paroi interne 50 centimètres cubes d'eau pure pour couvrir la surface de la solution d'argent d'une couche d'eau. En retirant un à un, à l'aide d'une pince à longues branches, du flacon-tube, les cassons du chlorure de potassium pesés, nous les avons introduits dans le flacon d'essai, en ayant soin de pénétrer dans le goulot, sans toucher à ses parois. Ce mode de procéder exige que chaque casson, qui est presque toujours plus ou moins fissuré, soit serré entre les pointes de la pince; il expose, par conséquent, le casson à se diviser sous l'influence de la pression et à laisser par suite tomber un éclat de côté. Cet accident nous est arrivé dans une des cinq premières déterminations et a entraîné la perte de l'une d'elles. Pour ce motif, lors des essais subséquents, nous avons vidé les flacons-tubes dans une main d'aluminium dont le bout ouvert pénétrait dans le goulot des flacons. Mais, dans l'un et l'autre cas, nous avons eu soin de laver à l'eau

pure les flacons-tubes et de laisser couler les eaux de lavage, soit des flacons-tubes seuls, soit des flacons-tubes et de la main d'aluminium, dans les flacons d'essai, afin d'être certains d'avoir employé à la détermination tout le chlorure de potassium pesé.

Nous avons ajouté ensuite à l'essai, de l'eau pure jusqu'à ce que le poids du liquide employé fût égal à *trente fois* le poids de l'argent mis en expérience. Cette quantité équivaut à près de la moitié du poids de l'eau que les flacons peuvent contenir.

Après avoir redressé les flacons, nous les avons fermés en serrant fortement les bouchons, puis nous avons relevé le double sac au-dessus des flacons et replié l'extrémité des sacs sur les goulots; enfin nous avons fixé solidement, à l'aide de ficelles, les sacs sur les bouchons.

Nous avons couché alors les flacons horizontalement dans une caisse suspendue, à l'aide de cordes, dans la chambre obscure. La caisse ayant été fermée à l'aide de son couvercle, on a soumis le tout, pendant *trois heures,* à une vive agitation. Les flocons de chlorure d'argent ayant été réduits ainsi à l'état de division extrême, nous avons déposé dans une armoire en métal les flacons debout jusqu'au lendemain, afin d'amener par le repos le chlorure d'argent divisé au minimum de solubilité dans l'eau mère.

Nous avons procédé alors à la détermination du titre de l'eau mère des *deux* séries *en nous conduisant comme si le travail exposé dans la première partie de ce mémoire n'avait pas été exécuté.* Seulement, nous sommes partis du principe démontré en fait par l'un de nous dans ses recherches de *statique chimique,* et qui consiste à dire qu'une solution de *chlorure d'argent* précipite à la fois par la liqueur décime d'azotate d'argent et par la liqueur décime de chlorure de potassium, et que l'*intensité* du trouble produit dans les deux cas est la même; que, partant, il suffit de ramener l'eau mère d'un essai d'argent, à l'aide d'un chlorure, à produire un trouble d'une *égale intensité*, par l'addition successive de l'une ou de l'autre liqueur décime.

pour être certain que l'argent et le chlore existent dans cette eau mère, exclusivement à l'état de chlorure d'argent.

Nous l'avons dit en commençant ce chapitre, pour l'exécution de la série *A*, les masses d'argent et de chlorure de potassium employées ont été pesées en partant de l'hypothèse de Prout. Pour effectuer la série *B*, les masses d'argent et de chlorure de potassium ont été calculées et pesées d'après le résultat de l'expérience acquise par la série *A*, en ramenant, dans les deux cas, l'eau mère de l'essai à fournir un trouble d'une égale intensité, par l'addition à un même volume de cette eau mère, de volumes égaux de liqueurs décimes.

Pour effectuer ces recherches, nous avons prélevé successivement dans les flacons recouverts de leurs sacs de toile noire (et placés à *trois mètres et demi* du carreau jaune orangé éclairant la chambre obscure), à l'aide d'une pipette de capacité convenable, de l'eau mère parfaitement éclaircie par un repos suffisant, et nous en avons introduit exactement 50 centimètres cubes dans chacun des deux vases cylindriques de 4 centimètres de diamètre. Nous avons déposé sur des plans de verre ces deux vases, à la hauteur de l'œil, à une distance de 5 à 6 centimètres du carreau coloré en jaune orangé fixé dans la croisée ouest de la chambre obscure. La lumière transmise par ce carreau provenait de la lumière réfléchie par un mur peint en blanc mat, ne recevant pas la radiation solaire directe.

Avant de continuer cet exposé, nous devons dire qu'à la distance de 5 à 6 centimètres du carreau jaune orangé, le degré de l'éclairage était tel qu'on apercevait aisément, après une attente de *une* à *deux* minutes, l'apparition d'une faible zone opalescente à la surface d'une solution au 1/100000 d'azotate d'argent, contenue dans un vase cylindrique de 4 centimètres de diamètre, sur laquelle on avait laissé tomber *une seule* goutte de liqueur décime de chlorure de potassium, à l'aide d'une pipette qui en débite *vingt-cinq* par centimètre cube, étant placée dans une position verticale. A la même distance de 5 à 6 centimètres du carreau, on parvenait à distinguer,

avec certitude la *différence* entre l'intensité du trouble produit dans 50 centimètres cubes de solution d'azotate d'argent au 1/100000 contenus dans deux vases de 4 centimètres de diamètre, après avoir reçu l'un 5 gouttes et l'autre 4 gouttes de liqueur décime de chlorure de potassium.

Le mélange étant convenablement fait, nous avons constaté, sans doute possible, cette différence d'intensité de trouble, que nous ayons jugé l'opalescence produite, après une attente de *trois* à *cinq* minutes, en regardant les essais soit *verticalement,* soit *horizontalement.* La différence d'opalescence s'est maintenue en substituant à la solution d'azotate d'argent au 1/100000 une solution de chlorure de potassium au degré proportionnel de dilution et en nous servant dans l'un des vases de cinq gouttes et dans l'autre vase de quatre gouttes de liqueur décime d'azotate d'argent. *C'est dans cette limite étroite que nous avons jugé de l'égalité ou de l'inégalité de l'opalescence produite respectivement par l'addition de cinq gouttes de la liqueur décime d'azotate d'argent ou de cinq gouttes de la liqueur décime de chlorure de potassium, dans l'eau mère prélevée, à l'aide d'une pipette, des flocons d'essai,* ainsi qu'il est dit ci-dessus.

En opérant de cette manière, nous avons reconnu que, suivant l'état de désagrégation des flocons de chlorure d'argent, le liquide prélevé des essais dans lesquels l'argent et le chlorure de potassium ont été pesés dans le rapport de 108 à 74.5, n'a commencé à fournir de zone opalescente, par l'addition de la liqueur décime d'azotate d'argent, qu'après avoir reçu successivement, et par 10, par 5, par 4, par 2, par 1, soit pour une somme de *vingt centimètres cubes* de liqueur décime de chlorure de potassium, et, qu'après l'addition de ce volume de liqueur décime, il a fallu ajouter un *surplus* de liqueur décime de chlorure de potassium, s'élevant de 2 à 2.2 centimètres cubes, soit un total de 22 à 22.2 centimètres cubes pour apercevoir, *dans le même temps,* l'apparition d'une zone opalescente d'une égale intensité, à la surface du liquide d'épreuve, ou un trouble de même

intensité du liquide, après l'égale répartition de la zone opalescente dans le restant de la liqueur.

Nous avons toujours effectué cette répartition comme contrôle du jugement porté sur l'intensité relative de la zone opalescente observée auparavant à la surface du liquide.

Nous avons décidé du volume de liqueur décime de chlorure de potassium à ajouter à l'essai, pour transformer en chlorure d'argent tout le métal existant dans l'eau mère à l'état d'azotate, en nous réglant constamment :

1° Sur l'intensité du trouble produit à la surface de l'eau mère, par l'addition de la liqueur décime de chlorure, et sur le temps requis pour la formation de ce trouble;

2° Sur l'intensité *relative* de la zone opalescente, et, après la répartition de cette zone, de l'opalescence résultant de l'addition, à un volume égal d'eau mère, d'un volume égal (cinq gouttes) de liqueur décime d'argent ou de chlorure de potassium.

Lorsque nous avons jugé l'égalité de l'opalescence réalisée, comme contrôle, en continuant l'addition de liqueur décime, soit de chlorure, soit d'argent, nous avons dépassé la limite et nous sommes revenus ensuite en sens inverse à l'égalité. Cette manière de procéder nous a permis d'arriver à une grande précision et de nous faire une idée nette de l'exactitude à laquelle on peut atteindre dans les essais d'argent, à l'aide d'un *chlorure,* bien entendu en y mettant le temps et les soins voulus. La série *A,* comprenant *quatre* déterminations de rapport proportionnel, achevées sans accident, a exigé un travail de *quarante heures,* réparties sur *cinq jours* passés dans la chambre obscure.

Pour l'exécution de la série, *B,* nous avons pris pour point de départ le résultat obtenu par la série *A*. Deux voies nous étaient ouvertes : ou bien diminuer le poids du métal de la quantité trouvée à l'état d'azotate dans l'eau mère des essais de la série *A,* ou bien augmenter le poids du chlorure

de potassium proportionnellement au défaut constaté, ce qui, quant au résultat final, revient au même. C'est à ce dernier parti que nous nous sommes arrêtés, par le motif que c'est à l'unité argent que nous avions à rechercher la quantité de chlorure correspondante. Le poids atomique de l'argent étant supposé = 108, le résultat de la série *A* conduit au poids moléculaire du chlorure de potassium = 74.6534. En conséquence, nous avons pesé dans l'air, *aussi près que possible,* un poids de chlorure égal à $7^{gr}4610$, correspondant à $7^{gr}465$ 34 dans le vide. Les chlorures employés étant les mêmes, s'il y a identité dans les différents échantillons d'argent, l'eau mère de tous les essais doit produire un trouble d'une égale intensité par les deux liqueurs décimes. L'essai est amené ainsi à cette simple constatation, et, au cas d'inégalité de trouble, à ramener l'eau mère à l'égalité par l'addition successive de l'une ou de l'autre liqueur décime, ce que nous avons fait pour les onze déterminations de la série *B*.

Avant d'exposer le résultat des *quinze* essais, nous devons dire que *toutes* les additions des liqueurs décimes ont été faites par M. Depaire, et que les liqueurs décimes ont été préparées et conservées avec tous les soins possibles.

Les pipettes ayant servi au débit des liqueurs décimes ont été *confectionnées, vérifiées* et *employées* en suivant exactement les indications consignées dans la note n° 3 du mémoire de l'un de nous, intitulé : *De la détermination du rapport proportionnel entre l'argent, les chlorures et les bromures* (1).

Série A.

Les lames d'argent employées provenaient d'un culot de métal obtenu par la réduction d'une solution d'azotate d'argent par le sulfite cuivreux ammoniacal. Le métal a été affiné, à *deux reprises,* au dard du chalumeau

(1) *Mémoires de l'Académie royale de Belgique*, t. XLII, année 1881.

aérhydrique dans une coupelle de phosphate basique de calcium. Avant d'être soumis au laminage, le culot a été traité au rouge par de l'*hydrogène pur*.

Le chlorure de potassium provenait du chloroplatinate de la partie n° I.

	gr
Poids du chlorure dans l'air	7.44530
— — dans le vide	7.44965
— de l'argent dans l'air	10.79885
— — dans le vide	10.79949

Après la double décomposition et l'agitation pendant *trois heures*, l'essai a été abandonné à lui-même jusqu'au lendemain. L'eau mère était absolument limpide :

1° *Cinq gouttes exploratrices* de liqueur décime d'azotate d'*argent* ne produisent à la surface de 50 centimètres cubes d'eau mère prélevée aucune zone opalescente après une attente de quinze minutes;

2° *Cinq gouttes exploratrices* de liqueur décime de *chlorure de potassium* produisent instantanément à la surface de 50 centimètres cubes de l'eau mère prélevée une forte zone opalescente;

3° *Dix centimètres cubes* de liqueur décime de *chlorure de potassium*, ajoutés à l'eau mère contenue dans le flacon, y produisent instantanément un trouble très intense. Ce fait étant constaté, on restitue à l'eau mère le liquide prélevé pour les essais n°s 1 et 2, ainsi que les eaux de lavage des cylindres;

4° *Cinq gouttes exploratrices* de liqueur décime d'*azotate d'argent* répandues à la surface de 50 centimètres cubes de l'eau mère, préalablement éclaircie par l'agitation suivie d'un repos suffisant, ne produisent aucune zone opalescente après une attente de quinze minutes;

5° *Cinq gouttes exploratrices* de liqueur décime de *chlorure de potassium* produisent instantanément une zone opalescente à la surface de 50 centimètres cubes de l'eau mère ;

6° *Cinq centimètres cubes* de liqueur décime de *chlorure de potassium*,

ajoutés à l'eau mère contenue dans le flacon, y produisent instantanément un trouble intense. Ce fait étant constaté, on restitue à l'eau mère le liquide prélevé pour les essais n°s 4° et 5°, ainsi que l'eau de lavage des cylindres;

7° *Cinq gouttes exploratrices* de liqueur décime d'*azotate d'argent* répandues à la surface de 50 centimètres cubes de l'eau mère, préalablement éclaircie par l'agitation suivie d'un repos suffisant, n'y produisent aucune zone opalescente après une attente de quinze minutes;

8° *Cinq gouttes exploratrices* de liqueur décime de *chlorure de potassium* produisent instantanément une zone opalescente à la surface de 50 centimètres cubes de l'eau mère;

9° *Quatre centimètres cubes* de liqueur décime de *chlorure de potassium,* ajoutés à l'eau mère contenue dans le flacon, y produisent instantanément un trouble intense; ce fait étant constaté, on restitue à l'eau mère le liquide prélevé pour les essais n°s 7 et 8, ainsi que l'eau de lavage des cylindres;

10° *Cinq gouttes exploratrices* de liqueur décime d'*azotate d'argent* répandues à la surface de 50 centimètres cubes de l'eau mère, préalablement éclaircie par l'agitation suivie d'un repos suffisant, n'y produisent aucune zone opalescente après une attente de quinze minutes;

11° *Cinq gouttes exploratrices* de liqueur décime de *chlorure de potassium* produisent instantanément une zone opalescente à la surface de 50 centimètres cubes de l'eau mère;

12° *Deux centimètres cubes* de liqueur décime de *chlorure de potassium,* ajoutés à l'eau mère contenue dans le flacon, y produisent instantanément un trouble fort. Ce fait étant constaté, on restitue à l'eau mère le liquide prélevé pour les essais n°s 10 et 11, ainsi que l'eau de lavage des cylindres;

13° *Cinq gouttes exploratrices* de liqueur décime d'*azotate d'argent,* répandues à la surface de 50 centimètres cubes de l'eau mère, préalablement éclaircie par l'agitation suivie d'un repos suffisant, y produisent une zone opalescente très faible, après une attente de trois minutes;

14° *Cinq gouttes exploratrices* de liqueur décime de *chlorure de potassium*

produisent instantanément une zone opalescente à la surface de 50 centimètres cubes de l'eau mère;

15° La répartition dans le restant du liquide de la zone opalescente produite à la surface de l'essai n° 13, et la répartition dans le restant du liquide de la forte zone opalescente produite à la surface de l'essai n° 14, fournissent des liquides inégalement troubles; le trouble de l'essai n° 14 est *incomparablement* plus intense que celui de l'essai n° 13;

16° *Un centimètre cube* de liqueur décime de *chlorure de potassium* ajouté à l'eau mère contenue dans le flacon, y produit instantanément un trouble fort; après la constatation de ce fait, on restitue à l'eau mère le liquide prélevé pour les essais n°s 13 et 14, ainsi que l'eau de lavage des cylindres;

17° *Cinq gouttes exploratrices* de liqueur décime d'*azotate d'argent,* répandues à la surface de 50 centimètres cubes de l'eau mère, préalablement éclaircie par l'agitation suivie d'un repos suffisant, y produisent une zone opalescente faible, après une attente d'une minute;

18° *Cinq gouttes exploratrices* de liqueur décime de *chlorure de potassium* produisent instantanément une zone opalescente à la surface de 50 centimètres cubes de l'eau mère;

19° La répartition dans le restant du liquide de la faible zone opalescente produite à la surface de l'essai n° 17, et la répartition dans le restant du liquide de la zone opalescente produite à la surface de l'essai n° 18, fournissent des liqueurs inégalement troubles. Le trouble de l'essai n° 18 est au minimum le *double* de celui de l'essai n° 17;

20° *Dix gouttes* de liqueur décime de *chlorure de potassium,* ajoutées à l'eau mère contenue dans le flacon, y produisent instantanément un trouble; après la constatation de ce fait, on restitue à l'eau mère le liquide prélevé pour les essais n°s 17 et 18, ainsi que l'eau de lavage des cylindres;

21° *Cinq gouttes exploratrices* de liqueur décime d'*azotate d'argent* répandues à la surface de 50 centimètres cubes de l'eau mère, préalablement

éclaircie par l'agitation suivie d'un repos suffisant, y produisent une zone opalescente faible, après une attente d'une minute;

22° *Cinq gouttes exploratrices* de liqueur décime de *chlorure de potassium* produisent instantanément une zone opalescente faible à la surface de 50 centimètres cubes de l'eau mère;

23° La répartition dans le restant du liquide de la zone opalescente faible produite à la surface de l'essai n° 21 et la répartition dans le restant du liquide de la zone opalescente faible produite à la surface de l'essai n° 22, fournissent des liqueurs *inégalement* troubles; le trouble de l'essai n° 21 nous paraît supérieur de 1/4 à celui de l'essai n° 22;

24° *Cinq gouttes* de liqueur décime d'*azotate d'argent,* ajoutées à l'eau mère contenue dans le flacon, y produisent un trouble presque instantané; après la constatation de ce fait, on restitue à l'eau mère le liquide prélevé pour les essais n°s 21 et 22, ainsi que l'eau de lavage des cylindres;

25° *Cinq gouttes exploratrices* de liqueur décime d'*azotate d'argent* répandues à la surface de 50 centimètres cubes de l'eau mère, préalablement éclaircie par l'agitation suivie d'un repos suffisant, y produisent instantanément une faible zone opalescente;

26° *Cinq gouttes exploratrices* de liqueur décime de *chlorure de potassium* produisent instantanément une faible zone opalescente à la surface de 50 centimètres cubes de l'eau mère;

27° La répartition dans le restant du liquide de la zone opalescente faible produite à la surface de l'essai n° 25, et la répartition dans le restant du liquide de la zone opalescente faible produite à la surface de l'essai n° 26, fournissent des liqueurs *inégalement* troubles; le trouble du liquide de l'essai n° 25 ne paraît que la moitié seulement de celui du liquide de l'essai n° 26.

L'égalité doit être renfermée dans *deux gouttes et demie* des *cinq gouttes* d'*azotate d'argent* ajoutées à l'eau mère au n° 24. Il y a donc lieu de retran-

cher deux gouttes et demie des dix gouttes de *chlorure de potassium* ajoutées à l'eau mère lors de l'essai n° 20.

En résumé, pour amener l'essai à fournir une eau mère produisant un trouble d'une égale intensité par l'emploi des deux liqueurs décimes, il a fallu lui ajouter *vingt-deux centimètres cubes et sept gouttes et demie* de liqueur décime de chlorure de potassium, soit *vingt-deux centimètres cubes et vingt-huit centièmes,* ou 22.28 × 0.691 22 de chlorure de potassium.

Il résulte de là que le rapport proportionnel de l'argent et du chlorure de potassium employés est :

:: 100.000 : 69.1240

(Les documents relatifs à la série *B* n'ont pu être trouvés parmi les notes de J.-S. Stas.)

W. S.

LISTE DES SOUSCRIPTEURS

LISTE DES SOUSCRIPTEURS

(Publication des œuvres de Stas et monument à sa mémoire.)

S. M. LE ROI DES BELGES.

LA VILLE DE LOUVAIN.

Académie des sciences hongroise, Budapest.
Adan, Armand, Caissier à la Banque Nationale, Bruxelles.
Adan, H., membre de la Commission centrale de statistique, Bruxelles.
Alexandre, étudiant à l'École de pharmacie, Université de Bruxelles.
Andrien, G., docteur en sciences, Charleroi.
Anonyme, Bruxelles.
Anonyme, Verviers.
Anonyme, Clermont-Ferrand, France.
Anspach, Armand, membre de la Chambre des représentants, Bruxelles.
Anspach, Lucien, professeur à l'Université, Bruxelles.
Anten, A., pharmacien, Hodimont (près Verviers).
Anten, H., étudiant, Verviers.
Arnold, Oct., professeur à l'Athénée royal, Verviers.
Association belge des chimistes, Bruxelles.
Auwers, Dr K., Heidelberg.

Bacq, étudiant à l'École de pharmacie, Université de Bruxelles.
Baelde-Stas, inspecteur général au ministère des finances, Bruxelles.
Balbiano, Luigi, professeur à l'Université, Rome,
Baltus, étudiant à l'École de pharmacie, Université de Bruxelles.
Baltus, Alfred, négociant, Saint-Trond.
Banning, Alph., chef de division au ministère des affaires étrangères, Bruxelles.
Banning, Em., directeur général au ministère des affaires étrangères, membre de l'Académie royale de Belgique, Bruxelles.
Bara, Jules, ministre d'État, Bruxelles.
Barbier, A., chimiste, Liége.
Barbier, Ph., professeur à la Faculté des sciences, Lyon.
Barlow, W., candidat en chimie, Munich.
Bastien, J.-B., professeur à l'École professionnelle, Verviers.
Baubigny, répétiteur de chimie à l'École polytechnique, Paris.
Baudy, Mlle, étudiante à l'École de pharmacie, Université de Bruxelles.
Baumgärtel, Konrad, chimiste, Munich.
Bayer, Dr L., Bruxelles.
Beaumet, Mlle, étudiante à l'École de pharmacie, Université de Bruxelles.
Becker, George-F., géologue, Washington.
Béhal, A., chimiste, Paris.
Behrends-Wirth, Mme, Bruxelles.
Beilstein, Dr F., professeur à l'Université, Saint Pétersbourg.
Beketoff, chimiste, Saint-Pétersbourg.
Bels, Ern., professeur à l'Athénée royal, Verviers.
Berlé, Jacob, banquier, Wiesbaden.
Bertaux, étudiant à l'École de pharmacie, Université de Bruxelles.
Bertrand, étudiant à l'Université de Liége.
Bertrand, H., employé, Verviers.

Besthorn, Dr, chimiste, Munich.
Bidez, V.-N.-H., directeur général de la Trésorerie et de la Dette publique, Bruxelles.
Biebuyck, L., directeur de la Banque Nationale, Bruxelles.
Bigwood, Georges, étudiant, à l'Université de Bruxelles.
Blas, C., professeur à l'Université, membre de l'Académie royale de médecine, Louvain.
Blomstrand, C.-W., professeur de chimie et minéralogie à l'Université, Lund (Suède).
Boeyé, Ch., industriel, Bruxelles.
Bogdanowska, Mlle V., assistante au laboratoire de l'Université, Saint-Pétersbourg.
Bonjean, Albert, avocat, Verviers.
Bosmans, A.-J., président honoraire du tribunal, Louvain.
Bosmans, Jules, secrétaire des commandements de LL. AA. RR. le comte et la comtesse de Flandre, Bruxelles.
Bouffioux, L., Bruxelles.
Bouillennes, V., échevin, Verviers.
Bounameaux, Rich., étudiant à l'Université de Liége.
Bourgeois, Ed., chef des travaux du laboratoire du doctorat en sciences chimiques, Université de Liége.
Bouvy, Victor, chef de division honoraire du ministère de l'intérieur, Bruxelles.
Bouyet, lieutenant général, Bruxelles.
Bovy, X., étudiant à l'Institut agricole de l'État, Gembloux.
Braconnier, A., étudiant à l'Université de Liége.
Bray, A., docteur en sciences, Bruxelles.
Brewer, général, chef du corps d'état-major, Bruxelles.
Brialmont, lieutenant général, membre de l'Académie royale de Belgique, Bruxelles.
Brichaux, Arthur, chimiste, Bruxelles.
Brioschi, Francesco, président de l'Académie des sciences, Rome.
Brown, W. G., professeur à l'Université, Lexington (Virginie), États-Unis.
Brügelmann, G., docteur en sciences, Bonn s/Rh.
Brugmann, Georges, Bruxelles.
Bruylants, membre du Conseil supérieur d'hygiène publique, Louvain.
Buchner, E., privat-docent à l'Université, Munich.
Budesteanu, N., étudiant à l'Institut agricole de l'État à Gembloux, Bucarest (Roumanie).
Buisine, chimiste, Lille.
Bunsen, R. W., conseiller secret, professeur à l'Université, Heidelberg.
Buys, capitaine commandant du génie, Louvain.
Byl, Eug., astronome adjoint à l'Observatoire royal, Uccle.

Cailletet, membre de l'Institut, Paris.
Cambier, H.-Émile, étudiant à l'Institut agricole de l'État à Gembloux, Bruxelles.
Cannizzaro, Stanislas, professeur à l'Université, Rome.
Cappoen, P.-J.-B., capitaine commandant du génie, Ostende.
Cardyn, étudiant à l'École de pharmacie, Université de Bruxelles.
Caret, étudiant à l'École de pharmacie, Université de Bruxelles.
Carpentier, Mlle, étudiante à l'École de pharmacie, Université de Bruxelles.
Carpiaux, E., étudiant à l'Institut agricole de l'État, Gembloux.
Carpiaux, Léon, étudiant à l'Institut agricole de l'État, Gembloux.
Catalan, professeur à l'Université, associé de l'Académie royale de Belgique, Liége.
Cauderlier, Em., Bruxelles.
Cauvin, aide-mécanicien à l'Observatoire royal, Uccle.
Cercle artistique et littéraire, Bruxelles.
Cesaro, G., professeur à l'Université de Liége.
Cézar, Joseph, chimiste, Liége.
Chabot, A., docteur en sciences, Liége.
Chapelié, colonel d'état-major, Bruxelles.
Charlier, H., étudiant à l'Athénée royal, Verviers.
Chatin, membre de l'Institut, Paris.
Chemical Society, Londres.
Chevron, professeur à l'Institut agricole de l'État, Gembloux.
Chokier, étudiant à l'École de pharmacie, Université de Bruxelles.
Choulatchenko, chimiste, Saint-Pétersbourg.
Cifuentes, Ed., Bruxelles.
Claes, Paul, directeur du laboratoire d'analyses de l'État, Louvain.

Clarke, F.-W., professeur, chimiste du « Geological Survey », Washington (États-Unis).
Clautriau, G., docteur en sciences, Bruxelles.
Clerfeyt, E., chef des travaux chimiques au laboratoire de l'État, Anvers.
Cleve, professeur à l'Université, Upsal.
Cleykens, A., professeur à l'Athénée royal, Verviers.
Cobbenhagen, Guillaume, pharmacien, Bruxelles.
Cohen, E., professeur à l'Université, Greifswald (Allemagne).
Colard, Henri, commis à l'Observatoire royal, Uccle.
Colart, C., étudiant à l'Institut agricole de l'État, Gembloux.
Colson, Emile, étudiant à l'Université de Liége.
Combes, chimiste, Paris.
Cornet, Gustave, étudiant à l'Institut agricole de l'État, Gembloux.
Corti, A., candidat en chimie, Munich.
Cossa, Alphonse, professeur de chimie, directeur de l'École des ingénieurs, Turin.
Coton, L., étudiant en médecine à l'Université de Bruxelles.
Couvreur, F., étudiant, Bruxelles.
Cozier, professeur à l'Athénée royal, Verviers.
Crépin, F., directeur du Jardin botanique, membre de l'Académie royale de Belgique, Bruxelles.
Crismer, Léon, chimiste, Liége.
Crispo, D., directeur du laboratoire de l'État, Anvers.
Crocq, Dr J., professeur à l'Université, membre du Conseil supérieur d'hygiène publique, Bruxelles.
Cronquist, A.-Werner, professeur à l'Université, Stockholm.
Crookes, William, membre de la « Royal Society », Londres.
Crousse, colonel d'état-major, Liége.
Crutzen, P., professeur, Dison.

Damseaux, A., professeur à l'Institut agricole de l'État, Gembloux.
Daniel, étudiant en médecine, Bruxelles.
Davidova, Mlle, chimiste, Saint-Pétersbourg.
De Baeremaecker, général-major, Bruges.
De Bast, Omer, assistant à l'Université, Liége.
de Bauer, chevalier R., consul général d'Autriche-Hongrie, Bruxelles.
Debertry, A., avocat, Verviers.
de Blochouse, Alex., membre de l'Association belge de photographie, Bruxelles.
de Boisbaudran, correspondant de l'Institut, Paris.
De Brandt, Aug., dentiste, Bruxelles.
De Brouckère, L., étudiant, Bruxelles.
De Brouckère, Alfred, étudiant à l'Institut agricole de l'État à Gembloux, Thourout.
De Bruyn, Léon, chef de division au ministère de l'intérieur et de l'instruction publique, Bruxelles.
Decamps, élève à l'École du génie civil, Gand.
de Camargo, étudiant à l'Institut agricole de l'État, Gembloux.
De Cavel, J., élève à l'École du génie civil, Gand.
De Ceuninck, capitaine d'état-major, Bruxelles.
Dechaîneux, étudiant à l'Université de Liége, Verviers.
De Coster, Ernest, étudiant en médecine à l'Université de Bruxelles.
Defraen, étudiant à l'École de pharmacie, Université de Bruxelles.
Degive, directeur de l'École vétérinaire, membre du Conseil supérieur d'hygiène publique, Bruxelles.
Degosserie, étudiant en médecine à l'Université, Bruxelles.
de Grave, A., membre de la Commission centrale de statistique, Gand.
de Hemricourt de Grunne, comte Eug., Bruxelles.
Dehérain, membre de l'Institut, Paris.
de Koninck, L., professeur à l'Université, Liége.
Delacre, Maurice, professeur à l'Université de Gand.
Delaite, Julien, étudiant à l'Université de Liége.
de Lantsheere, T., directeur de la Banque Nationale, Bruxelles.
Delbœuf, J., professeur à l'Université, membre de l'Académie royale de Belgique, Liége.
Delbruyère, étudiant à l'École de pharmacie, Université de Bruxelles.
Delecour, Arsène, chef des travaux chimiques au laboratoire d'analyses agricoles de l'État, Liége.

de Lengyel, Béla, professeur à l'Université, Budapest.
de Levignen, R., étudiant à l'Université de Liége.
Delhasse, Félix, Bruxelles.
Delpierre, Z., étudiant à l'Institut agricole de l'État à Gembloux.
de Marignac, C., professeur à l'Université, Genève.
de Marneffe, G., chimiste à la station agronomique de l'État, Gembloux.
de Marteau, membre de la Commission centrale de statistique, Liége.
Demazy, Clément, étudiant à l'Institut agricole de l'État, Gembloux.
de Molinari, Maurice, directeur du laboratoire d'analyses agricoles de l'État, Liége.
de Montblanc, comte, ingénieur-chimiste, Paris.
Demoor, Dr J., Bruxelles.
de Moreau, baron, A., directeur de la Banque Nationale, Bruxelles.
De Munter, Albert, substitut du procureur du roi, Anvers.
Depaire, J.-B., professeur à l'Université, membre de l'Académie royale de médecine, Bruxelles.
de Potter, Mme, Bruxelles.
Deppe, A., capitaine-commandant, Bruxelles.
Derache, Paul, étudiant en médecine à l'Université, Bruxelles.
Dernier, Albert, négociant, Dison.
de Rote, R., élève à l'École du génie civil, Gand.
Deroubaix, Dr, professeur à l'Université, membre de l'Académie royale de médecine, Bruxelles.
Deru, industriel, Verviers.
Deruyts, J., membre de l'Académie royale de Belgique, Liége.
Desalle, É., Bruxelles.
Descamps, chevalier, sénateur, professeur à l'Université de Louvain, Louvain.
Descamps, Jules, ingénieur, Merbes-le-Château.
Deschepper, lieutenant-colonel du génie, Namur.
de Sélys-Longchamps, baron, sénateur, membre de l'Académie royale de Belgique, Liége.
de Senarclens, A., professeur à l'Université, Liége.
De Smeth, étudiant en médecine à l'Université, Bruxelles.
Destrée, Em., chimiste, Liége.
de Than, Ch., professeur à l'Université, Budapest.
De Tilly, J.-M., colonel d'artillerie, directeur de l'École militaire, Bruxelles.
de Toledo Piza, Épam., étudiant en médecine, Bruxelles.
Devaux, Dr, membre du Conseil supérieur d'hygiène publique, Bruxelles.
Devisscher, H., étudiant à l'Institut agricole de l'État, Gembloux.
de Visser, Dr L.-E.-O., chimiste, Schiedam.
Dewar, James, professeur à l'Université, membre de la « Royal Society », Cambridge.
de Weydlicht, F., assistant à l'Université, Liége.
De Wilde, Aug., étudiant à l'Institut agricole de l'État, Gembloux.
De Wilde, P., professeur à l'Université, Bruxelles.
d'Haenens, Ed., pharmacien, Bruxelles.
Dibbits, Dr H., professeur à l'Université, Utrecht.
Dieckmann, Dr, chimiste, Munich.
Dietz, professeur à l'École professionnelle, Verviers.
Dobbie, James-J., University college of North Wales, Bangor (Angleterre).
Domis de Semerpont, baron, secrétaire général du ministère de la justice, membre de la Commission centrale de statistique, Bruxelles.
Doneux, J., étudiant, Verviers.
Dortu, G., Verviers.
Dossogne, chimiste, Liége.
Doucet, conseiller communal, membre du Conseil d'administration de l'Université, Bruxelles.
Drèze, A., étudiant, Verviers.
Drèze, Jean, industriel, Dison.
Droixhe, agrégé à l'Institut agricole de l'État, Gembloux.
Drumel, L., chimiste au laboratoire agricole de l'État, Gembloux.
Dubois, L., étudiant à l'Institut agricole de l'État, Gembloux.
Duden, G., Bruxelles.
Duesberg, M., industriel, Verviers.
Duesberg-Delrez, industriel, Verviers.

Dufief, étudiant à l'École de pharmacie, Université de Bruxelles.
Dufort, J., étudiant en médecine à l'Université, Bruxelles.
Dufresni, lieutenant-colonel du génie, Ixelles.
Duguet, M., étudiant à l'Université de Liége.
Dulieu, M.-J., directeur-général honoraire au ministère, Bruxelles.
Dumont, L., maître teinturier, Verviers.
Dupont, Ed., directeur du Musée d'histoire naturelle, membre de l'Académie royale de Belgique, Bruxelles.
Dupont, H., général, Gand.
Dupont, J., commissaire du gouvernement près la Banque Nationale, Bruxelles.
Dupret, J., élève à l'École du génie civil, Gand.
Dusart, membre du Conseil supérieur d'hygiène publique, Bruxelles.
Duvieusart, étudiant à l'Institut agricole de l'État, Gembloux.
Dwelshauvers-Dery, V., professeur à l'Université de Liége.

Echeverria y Aguilar, G., étudiant à l'Institut agricole de l'État, Gembloux.
Edom, Ach , étudiant en médecine à l'Université, Bruxelles.
Ehret, chimiste, Munich.
Einhorn, A., professeur à l'Université, Munich.
Ellis, Mme Grace, University college of North Wales, Bangor (Angleterre).
Enell, H.-G.-O., pharmacien, Stockholm.
Engel, chimiste, Paris.
Ensch, étudiant en médecine à l'Université, Bruxelles.
Errera, Giorgio, professeur à l'Université, Messine.
Errera, Mme J., Bruxelles.
Errera, Léo, professeur à l'Université, membre de l'Académie royale de Belgique, Bruxelles.
Errera, Paul, avocat à la cour d'appel, Bruxelles.
Everard, Georges, étudiant à l'Institut agricole de l'État, Gembloux.

Faelens, E., étudiant à l'École de pharmacie, Université de Bruxelles.
Fahrion, Dr W., chimiste, Feuerbach, près Stuttgart.
Faider, Amédée, conseiller à la cour d'appel, Bruxelles.
Faider, Charles, procureur général honoraire à la cour de cassation, Bruxelles.
Falcon y Quevedo, Don Luis, consul à Las Palmas (Canaries).
Falk, Th., éditeur, Bruxelles.
Faust, chimiste, Munich.
Feist, Dr Franz, privat-docent à l'Université, Zurich.
Félix, Dr J., Bruxelles.
Feller, J., professeur à l'Athénée royal, Verviers.
Féron, étudiant en médecine à l'Université de Bruxelles.
Ferreira da Silva, A.-J., professeur à l'École polytechnique de Porto (Portugal).
Fettweis, Christian, industriel, Verviers.
Fiévez, Charles, Bruxelles.
Fischer, A., lieutenant-général, Bruxelles.
Fischer, E., professeur à l'Université, Berlin.
Fischer, Dr L., chimiste, Munich.
Fittig, R., professeur à l'Université, Strasbourg.
Flagothier, étudiant à l'Institut agricole de l'État, Gembloux.
Folie, directeur de l'Observatoire royal, membre de l'Académie royale de Belgique, Uccle.
Fortamps, ancien sénateur, Bruxelles.
Fouassin, A., étudiant à l'Université de Liége.
Foulon, E., professeur à l'Athénée royal, Verviers.
Fouqué, F., membre de l'Institut, Paris.
Fraikin, statuaire, membre de l'Académie royale de Belgique, Bruxelles.
Fraikin, lieutenant adjoint commandant du génie, Bruxelles.
Franchimont, A.-P.-N., professeur à l'Université, Leyde.
François, Auguste, chimiste au laboratoire d'analyses de l'État, Louvain.
Frank, Louis, docteur en droit, Bruxelles.
Frédéricq, Léon, professeur à l'Université, membre de l'Académie royale de Belgique, Liége.
Fredrix, E., pharmacien, Bruxelles.
Fren, chimiste, Munich.

Frère-Orban, Georges, conseiller à la Cour d'appel, Liége.
Frère-Orban, H., ministre d'État, Bruxelles.
Fresenius, Dr R., conseiller secret, professeur, Wiesbaden.
Friedel, C., membre de l'Institut, Paris.
Fritsch, Dr, chimiste, Munich.
Frobenius, Aug.-Ludw., assistant au laboratoire de l'État, Munich.

Gabba, Louis, professeur de chimie, Milan.
Gall, Henry, directeur de l'usine des produits chimiques, Villers-par-Hermes, Oise (France).
Galopin, recteur de l'Université de Liége.
Garot, G., employé, Verviers.
Garot, Jules, industriel, Verviers.
Gaspard, E., étudiant à l'Institut agricole de l'État, Gembloux.
Gattermann, professeur à l'Université, Heidelberg.
Génicot, étudiant à l'École de pharmacie, Université de Bruxelles.
Gérard, Eric, professeur à l'Université, Liége.
Gérard, L., professeur à l'Université, Bruxelles.
Germain, A., bibliothécaire au ministère des affaires étrangères, Bruxelles.
Gernsheim, chimiste, Munich.
Gevers, J., étudiant à l'Institut agricole de l'État, Gembloux.
Giacosa, Piero, professeur à l'Université, Turin.
Gihoul, S., professeur à l'école professionnelle, Verviers.
Gilbert, Dr Th., Bruxelles.
Gilbody, chimiste, Munich.
Gilis, Félix, commis au département des chemins de fer, postes et télégraphes, Bruxelles.
Gilkinet, A., professeur à l'Université, membre de l'Académie royale de Belgique, Liége.
Gillet, Eug., professeur à l'Athénée royal, Verviers.
Gillieaux, Victor, ancien membre de la Chambre des représentants, Charleroi.
Gilon, marchand de laine, Verviers.
Glaesener, Jean, lieutenant-colonel retraité de l'armée belge, Diekirch (grand-duché de Luxembourg).
Glaesener, Michel, lieutenant général retraité de l'armée belge, Diekirch (grand-duché de Luxembourg).
Goblet, chimiste au laboratoire d'analyses de l'État, Mons.
Goblet d'Alviella, comte, membre de l'Académie royale de Belgique, Bruxelles.
Godefroy, conseiller communal, Bruxelles.
Goffaux, étudiant à l'École de pharmacie, Université de Bruxelles
Goldschmidt, Mme B., Bruxelles.
Gorboff, A., Saint-Pétersbourg.
Gouttier, Eug., étudiant à l'Institut agricole de l'État, Gembloux.
Gouzée, H.-P., médecin en chef honoraire de l'armée, membre de l'Académie royale de médecine, Anvers.
Graebe, C., professeur à l'Université, Genève.
Graftiau, J., chef des travaux chimiques à la station agronomique de l'État, à Gembloux.
Graux, Charles, administrateur-inspecteur de l'Université, Bruxelles.
Gravis, A., professeur à l'Université de Liége.
Grégoire, A., chimiste au laboratoire de l'État, Gembloux.
Greyson, Émile, directeur général au ministère de l'intérieur et de l'instruction publique, Bruxelles.
Grimaux, chimiste, Paris.
Grimont, M , chimiste au laboratoire d'analyses de l'État, Anvers.
Groven, étudiant à l'École de pharmacie, Université de Bruxelles.
Grün, François, employé, Verviers.
Guareschi, Giulio, professeur à l'Université, Turin.
Guchez, F., inspecteur des établissements dangereux et insalubres, Bruxelles.
Guyot, étudiant à l'École de pharmacie, Université de Bruxelles.

Habay, B., employé, Bruxelles.
Hagenbach-Bischoff, professeur à l'Université, Bâle.
Haller, professeur à la Faculté des sciences, Nancy.
Hallgarten, Dr Fritz, chimiste, Francfort s/Mein.
Hanotte, étudiant à l'École de pharmacie, Université de Bruxelles.

Hans, J., élève à l'École du génie civil, Gand.
Hardy, Paulin, chimiste au laboratoire d'analyses de l'État, Louvain.
Harkness, W^m, astronome, Washington.
Hauzeur de Simony, industriel, Verviers.
Héger, D^r, Paul, professeur à l'Université, membre de l'Académie royale de médecine, Bruxelles.
Hennequin, E., colonel d'état-major, directeur de l'Institut cartographique militaire, Bruxelles.
Henot, président du tribunal, Louvain.
Henrard, membre du Conseil supérieur d'hygiène publique, Bruxelles.
Henrard, étudiant à l'École de pharmacie, Université de Bruxelles.
Henriquez, étudiant en médecine à l'Université, Bruxelles.
Henrotin, lieutenant-colonel d'artillerie, Liége.
Henry, Louis, professeur de chimie à l'Université, membre de l'Académie royale de Belgique, Louvain.
Herlant, A., professeur à l'Université, Bruxelles.
Herman, J.-R. étudiant en médecine, Bruxelles.
Hermite, Ch., membre de l'Institut, Paris.
Heyer, Carl, candidat en chimie, Munich.
Hinrichs, Dr Gustavus, Saint-Louis (États-Unis).
Hirsch, Arthur, étudiant, Bruxelles.
Hocke, Adrien, étudiant à l'Institut agricole de l'État à Gembloux, Mons.
Hocquart, Mlle, étudiante à l'École de pharmacie, Université de Bruxelles.
Hoerlin, chimiste, Munich.
Hoffmann, K., chimiste, Munich.
Hoogewerff, Dr S., professeur de chimie à l'École polytechnique, Delft.
Horstmann, A., professeur à l'Université, Heidelberg.
Horwitz, Edouard, banquier, Bruxelles.
Houzeau de Lehaie, ancien membre de la Chambre des représentants, à Hyon, près Mons.
Huberland, étudiant à l'Institut agricole de l'État, Gembloux.
Hubert, directeur de l'Institut agricole de l'État, Gembloux.
Hubin, J., employé, La Hulpe.
Huet, lieutenant-colonel, commandant du Génie, Bruxelles.
Huisman, Michel, étudiant, Bruxelles.
Hurion, professeur de physique à la Faculté des sciences, Clermont-Ferrand (France).
Huwart, A., étudiant à l'Institut agricole de l'État, Gembloux.

Ilis, chimiste, Munich.
Ilosvay de Nagy Ilosva, L., professeur à l'École polytechnique, Budapest.
Ingle, chimiste, Munich.
Institut chimique, Université de Budapest.

Jacobson, P., professeur à l'Université, Heidelberg.
Jacques, élève à l'école du génie civil, Gand.
Jacques, Charles, chimiste au laboratoire d'analyses de l'État, Hasselt.
Jacques, V., professseur à l'Athénée royal, Verviers.
Jacquet, H., instituteur, Hodimont (près Verviers).
Jaeglé, chimiste, Munich.
Jakowleff, chimiste, Saint-Pétersbourg.
Jamar, F., directeur de la Banque nationale, Bruxelles.
Jannasch, P., professeur à l'Université, Heidelberg.
Janson, Paul, avocat à la Cour d'appel, Bruxelles.
Janssens, étudiant à l'École de pharmacie, Université de Bruxelles.
Janssens, Dr E., membre du Conseil supérieur d'hygiène publique, Bruxelles.
Janssens, E., étudiant en médecine à l'Université de Bruxelles.
Janssens, Julien, administrateur des chemins de fer de l'État, Bruxelles.
Jaroszynski, Fr., étudiant à l'Institut agricole de l'État, Gembloux.
Jungfleisch, membre de l'Académie de médecine, professeur à l'École de pharmacie, Paris.
Julin, Ch., professeur à l'Université de Liége, Liége.

Kalotoff, chimiste, Saint-Pétersbourg.
Kemna, Ad., directeur des « Water Works », Anvers.

Kickx, Jean, chimiste au laboratoire d'analyses agricoles de l'État, Gand.
Kips, Michel, étudiant en médecine à l'Université, Bruxelles.
Klason, P., professeur à l'Université, Stockholm,
Klein, étudiant à l'École de pharmacie, Université de Bruxelles.
Klement, Dr C., chimiste au Musée d'histoire naturelle, Bruxelles.
Knorr, E., chimiste, Munich.
Knorr, L., professeur à l'Université, Iéna (Allemagne).
Knowenagel, Dr, Heidelberg (Allemagne).
Koenigs, W., professeur à l'Université, Munich.
Kohn, Edouard, Paris.
Krakau, chimiste, Saint-Pétersbourg.
Kreglinger, Ad.-H., ingénieur, Bruxelles.
Kruss, Gerhard, professeur à l'Université, Munich.

Laboratoire de chimie, Université, Saint-Pétersbourg.
Lacroix, Ed., professeur à l'Athénée royal, Verviers.
Laigle, étudiant à l'École de pharmacie, Université de Bruxelles.
Laine, capitaine, Bruxelles.
Lambotte, Paul, avocat à la cour d'appel, Bruxelles.
Lameere, Alfred, étudiant à l'Université, Bruxelles.
Lameere, Auguste, professeur à l'Université, Bruxelles.
Lameere, Eugène, étudiant à l'Université, Bruxelles.
Landolt, professeur à l'Université, Berlin.
Lang, industriel, Verviers.
Lang, professeur de chimie médicale, Lund (Suède).
Lang, Joseph, industriel, Verviers.
Lanneau, étudiant à l'Institut agricole de l'État, Gembloux.
Laoureux, G., étudiant à l'Université, Liége.
Laoureux, Léon, chimiste, Liége.
Lardinois, G., chimiste au laboratoire agricole de l'État, Gembloux.
Largefeuille, H., surveillant à l'Athénée royal, Verviers.
Laurent, Émile, professeur à l'Institut agricole de l'État, Gembloux.
Lauth, Ch., chimiste, Paris.
Le Bel, Dr J.-A., chimiste, Paris.
Leblu, A.-J., commissaire de police, Verviers.
Le Brun, Georges, étudiant à l'Athénée royal, Verviers.
Leclercq, Félix, ingénieur, Verviers.
Leclerc, J., président de la Commission centrale de statistique, Bruxelles.
Ledent, J., professeur à l'Athénée royal, Verviers.
Ledent, J., directeur de l'École professionnelle, Verviers.
Ledent, M., élève assistant au laboratoire du doctorat en sciences chimiques, Université de Liége.
Leemans, J., membre de la Commission centrale de statistique, Bruxelles.
Lefebvre, Dr, professeur à l'Université, membre du Conseil supérieur d'hygiène publique, Louvain.
Lefebvre, Jules, Bruxelles.
Lefebvre, Léon, Bruxelles.
Lefèvre, B., étudiant à l'Institut agricole de l'État, Gembloux.
Lefèvre, Fritz, étudiant à l'Institut agricole de l'État, Gembloux.
Lefèvre, G., étudiant à l'Institut agricole de l'État, Gembloux.
Lefèvre, Paul, étudiant à l'Institut agricole de l'État, Gembloux.
Lejeune, Léon, industriel, Verviers.
Lejeune, Vincent, industriel, Verviers.
Lelarge, G., professeur à l'École professionnelle, Verviers.
Lemaire, J., étudiant en médecine à l'Université, Bruxelles.
Lemonnier, Alfred, ingénieur, Mesvin-Ciply (Hainaut).
Lepage, étudiant à l'École de pharmacie, Université de Bruxelles.
Lequarré, A., professeur à l'Athénée royal, Verviers.
Lequarré, M.-L., professeur à l'Université, Liége.
Leroux, A., assistant au laboratoire du doctorat en sciences chimiques, Université de Liége.

Levoz, Arthur, substitut du procureur du roi, Verviers.

Levy, étudiant en pharmacie, Université de Bruxelles.

Ley, étudiant en médecine, Université de Bruxelles.

Leyder, professeur à l'Institut agricole de l'État, Gembloux.

Lieben, A., professeur à l'Université, Vienne (Autriche).

Liebermann, Dr L., professeur au ministère de l'agriculture, Budapest (Hongrie).

Lienart, V.-A., général-major, Bruxelles.

Ligot, Octave, chimiste, Liége.

Limauge, E., élève à l'École du génie civil, Gand.

Limpricht, H., professeur à l'Université, Greifswald (Allemagne).

Lingens, Charles, horloger, Verviers.

Liversidge, A., University of Sydney, Sydney (Australie).

Lobry de Bruyn, Dr C.-A., chimiste, Amsterdam.

Lodter, Dr, chimiste, Munich.

Lohest, Maximin, professeur agrégé à l'Université de Liége, à Rivage (Liége).

Lorent, étudiant à l'École de pharmacie, Université de Bruxelles.

Lorenzen, chimiste, Munich.

Lovén, Dr J.-M., Université, Lund (Suède).

Lucion, M., professeur à l'École professionnelle de Verviers, Liége.

Lucion, R., chimiste, Bruxelles.

Lurson, étudiant en médecine à l'Université, Bruxelles.

Lvoff, M., assistant au laboratoire de l'Université, Saint-Pétersbourg.

Maes, J., président de l'association belge de photographie, Anvers.

Malengret, Mlle, étudiante à l'École de pharmacie, Université de Bruxelles.

Mallet, J.-W., professeur à l'Université de la Virginie, Charlottesville (États-Unis).

Manasse, Dr, chimiste, Munich.

Marcas, assistant à l'Institut agricole de l'État, Gembloux.

Marchal, P., météorologiste-assistant à l'Observatoire royal, Uccle.

Marchand, P., élève à l'École du génie civil, Gand.

Maréchal, C., étudiant à l'Institut agricole de l'État, Gembloux.

Marthoy, avocat à Tohogne (Marche).

Masius, J.-B., professeur à l'Université, membre de l'Académie royale de Belgique, Liége.

Massart, Dr J., Bruxelles.

Massart, L., substitut honoraire de l'auditeur général près la cour militaire, Bruxelles.

Masson, Charles, directeur du laboratoire d'analyses de l'État, Gembloux.

Mathien, Charles, docteur en médecine, à Cointe (Liége).

Mathieu, Amour, étudiant à l'Institut agricole de l'État à Gembloux, Wignehies (France).

Matthey, G., industriel, membre de la « Royal Society », Londres.

Maull, chimiste, Munich.

Maury, professeur à l'Athénée royal, Verviers.

Maus, Henri, directeur général des ponts et chaussées, membre de l'Académie royale de Belgique, Bruxelles.

May, A., élève à l'École du génie civil, Gand.

May, Mme J., Bruxelles.

Mayer, Lucien, Bruxelles.

Meeûs, Mme, Bruxelles.

Meeûs, Laurent, étudiant à l'Université, Liége.

Meeûs, Raoul, étudiant à l'Université, Liége.

Melen, Jos., industriel, Verviers.

Mendeléeff, D., professeur à l'Université, président de la section de chimie de la Société physico-chimique russe, Saint-Pétersbourg.

Menschutkine, N., professeur à l'Université, Saint-Pétersbourg.

Mercier, Ad., directeur du laboratoire d'analyses de l'État, Hasselt.

Mertens, étudiant à l'École de pharmacie, Université de Bruxelles.

Mesdach de ter Kiele, procureur général à la Cour de cassation, Bruxelles.

Meurice, Albert, ingénieur-chimiste, Charleroi.

Meyer, Lothar, professeur à l'Université, Tubingue (Allemagne).

Meyer, Victor, professeur à l'Université, Heidelberg.
Meynsbrughen, étudiant à l'École de pharmacie, Université de Bruxelles.
Michaux, R., graveur, Bruxelles.
Michaux, P., ancien huissier à l'administration des monnaies, Jette-Saint-Pierre, lez-Bruxelles.
Michel, professeur à l'Institut agricole de l'État, Gembloux.
Michel, Ch., professeur à l'Université de Liége.
Michel, J.-B., étudiant à l'Institut agricole de l'État, Gembloux.
Middelveld-Viersen, W., préparateur de chimie à l'Université d'Utrecht.
Mineur, étudiant à l'École de pharmacie, Université de Bruxelles.
Miolati, Dr Arthur, chimiste, Zurich.
Moëller, Dr A., membre correspondant de l'Académie de médecine de Belgique, Bruxelles.
Moissan, membre de l'Institut, professeur à l'École de pharmacie, Paris.
Montefiore-Levi, G., sénateur, ingénieur civil, Bruxelles.
Moons, Émile, étudiant à l'Université, Bruxelles.
Moraht, Dr Hermann, assistant à l'Université, Munich.
Morel, Georges, Bruxelles.
Morel, Mme Jean, Bruxelles.
Morel-Jamar, A., lieutenant, Bruxelles.
Morenz, P., chimiste, Munich.
Morhange, Salvador, consul général honoraire de Belgique, Bruxelles.
Morlet, étudiant à l'École de pharmacie, Université de Bruxelles.
Morlet, A., étudiant en médecine à l'Université, Bruxelles.
Morley, Edward W., professeur à l'Université, Cleveland (États-Unis).
Mosnier, préparateur de chimie à la Faculté des sciences, Clermont-Ferrand (France).
Mouflet, étudiant à l'École de pharmacie, Université de Bruxelles.
Mullendorff, lieutenant-colonel, Verviers.
Mullendorff, Eug., bourgmestre de Verviers.
Müser, C., négociant, Bruxelles.
Müser, F.-W., consul de l'Empire allemand, Bruxelles.

Neef, Georges, négociant, Verviers.
Neefs, étudiant à l'École du génie civil, Gand.
Nélis, E., étudiant à l'Institut agricole de l'État, Gembloux.
Neuberg, J., professeur à l'Université, membre de l'Académie royale de Belgique, Liége.
Neujean, X., avocat, Liége.
Ney, Camille, étudiant à l'Université de Liége.
Nicaise, baron, lieutenant général, aide de camp du Roi, Bruxelles.
Nilson, L. F., professeur à l'Université, Albano-Stockholm.
Novent, Eug., professeur, Verviers.
Nyssens, E., étudiant à l'Institut agricole de l'État, Gembloux.
Nyssens, P., directeur du laboratoire d'analyses agricoles de l'État, Gand.
Nyst, Art., essayeur à l'administration des monnaies, Bruxelles.

Oehler, E., chimiste, Munich.
Oppenheim, Mme J., Bruxelles.
Oppenheim, P.-M., banquier, Paris.
Orban, Alfred, Bruxelles.
Orban, Léon, Bruxelles.
Osterrieth, Alfred, Anvers.
Osterrieth, E., Anvers.
Otlet, Paul, avocat à la Cour d'appel, Bruxelles.

Paquet, G.-C., inspecteur de la compagnie d'assurances *Compagnie de Bruxelles*, Bruxelles.
Parent, E., étudiant à l'Institut agricole de l'État à Gembloux, Hastière-Lavaux (Dinant).
Parmentier, professeur de chimie à la Faculté des sciences, Clermont-Ferrand (France).
Paschal, Xavier, directeur de fabrique, Dison.
Passelecq, étudiant à l'Institut agricole de l'État, Gembloux.

Passenbrander, Jules, industriel, Verviers.
Paternoster, fils, fabricant de savon, Verviers.
Péchard, sous-directeur du laboratoire de chimie de l'École normale supérieure, Paris.
Pechiney et Cie, A.-R., manufacturiers, Salindres, Gard (France).
Peemans, H., étudiant à l'Institut agricole de l'État, Gembloux.
Pellegrin, M., étudiant à l'Université de Liége.
Pellizzari, Guido, professeur à l'Université, Gènes.
Peltzer, industriel, Verviers.
Peltzer, Ed., industriel, Verviers.
Peltzer, Paul, Verviers.
Peltzer de Clermont, Ed., ingénieur, Verviers.
Petermann, A., directeur de la station agronomique de l'État, Gembloux.
Petit, M., mécanicien, Verviers.
Petit et Follet, industriels, Verviers.
Petitqueux, élève à l'Institut agricole de l'État, Gembloux.
Pettersson, O., professeur à l'Université, Stockholm.
Philippe, étudiant en médecine à l'Université, Bruxelles.
Philippson, Franz, consul d'Italie, Bruxelles.
Philippson, Martin, professeur, membre associé de l'Académie royale de Belgique, Berlin.
Piccini, Auguste, professeur à l'Université, Rome.
Pirenne, H., industriel, échevin, Verviers.
Pirenne, Henri, professeur à l'Université, Gand.
Piret, étudiant à l'École de pharmacie, Université de Bruxelles.
Pirlot, A., étudiant à l'Institut agricole de l'État à Gembloux, Chevetogne (Dinant).
Poehl, A., chimiste, Saint-Pétersbourg.
Polis, J., teinturier, Verviers.
Poskin, agrégé à l'Institut agricole de l'État, Gembloux.
Poths, étudiant à l'Institut agricole de l'État, Gembloux.
Prange, Dr, A.-J.-A., professeur de chimie à l'école moyenne, Amersfoort (Hollande).
Prinz, W., assistant à l'Observatoire royal, Uccle.
Prisse, baron, ingénieur, Liége.
Proumen, étudiant à l'Institut agricole de l'État, Gembloux.
Przybiteck, chimiste, Saint-Pétersbourg.
Putseys, F., professeur à l'Université, membre du Conseil supérieur d'hygiène publique, Liége.
Puttemans, Ch., secrétaire de l'Association belge de photographie, professeur à l'École industrielle, Bruxelles.
Pyro, professeur à l'Institut agricole de l'État, Gembloux.

Quatannens, E., étudiant à l'Institut agricole de l'État, Gembloux.
Quincke, Dr G., professeur à l'Université, Heidelberg.

Ramelot, G., chimiste au laboratoire d'analyses de l'État, Mons.
Ramet, Nestor, étudiant à l'Institut agricole de l'État à Gembloux, Walhain-Saint-Paul (Nivelles).
Raquet, assistant à l'Institut agricole de l'État, Gembloux.
Raulin, professeur à la Faculté des sciences, Lyon.
Recoura, chargé de cours à la Faculté des sciences, Lyon.
Reiset, Jules, membre de l'Institut, Paris.
Remy, E., industriel, Louvain.
Remy, L., assistant de micrographie, Liége.
Renard, étudiant à l'École de pharmacie, Université de Bruxelles.
Renard, étudiant à l'École de pharmacie, Université de Bruxelles.
Renard, abbé A., professeur à l'Université, membre de l'Académie royale de Belgique, Gand.
Renard, Henri, étudiant en médecine, Bruxelles.
Renaud, Léon, étudiant à l'Institut agricole de l'État, Gembloux.
Reul, E., étudiant à l'Institut agricole de l'État, Gembloux.
Reyntiens, R., capitaine commandant d'artillerie, Bruxelles.
Ribaucourt, étudiant à l'Institut agricole de l'État, Gembloux.
Riccheri, P., étudiant à l'Institut agricole de l'État, Gembloux.

Riche, membre de l'Académie de médecine, professeur à l'École de pharmacie, Paris.
Richir, O., étudiant à l'Université, Bruxelles.
Rivier, Alphonse, consul général de Suisse, associé de l'Académie royale de Belgique, Bruxelles.
Robert, Auguste, étudiant à l'Institut agricole de l'État, Gembloux.
Rogoff, M., chimiste, Munich.
Rôiti, Antonio, professeur à l'Institut, Florence.
Romberg, E., Paris.
Rommelaere, Dr W., professeur à l'Université, membre de l'Académie royale de médecine, Bruxelles.
Rort, A., étudiant à l'Institut agricole de l'État, Gembloux.
Rosmans, professeur à l'Athénée royal, Verviers.
Rosselet, N., employé, Bruxelles.
Rothmund, chimiste, Munich.
Roubtzeff, chimiste, Saint-Pétersbourg.
Rouffignon, Fernand, étudiant à l'Institut agricole de l'État à Gembloux, Warisy (Laroche).
Rousseau, Ernest, professeur à l'Université, Bruxelles.
Royal Society, Londres.
Rubens, étudiant à l'Université de Liége, Tongres.
Rühl, étudiant à l'Université de Liége, Verviers.
Rupe, Dr, chimiste, Munich.
Rutot, membre de l'Association belge de photographie, conservateur au Musée royal d'histoire naturelle, Bruxelles.
Ryex, P., élève à l'École du génie civil, Gand.
Rynenbroeck, L., étudiant en médecine à l'Université, Bruxelles.

Sadoine, baron E., ingénieur, Liége.
Salmon, D., chimiste au Laboratoire d'analyses de l'État, Mons.
Sambien, étudiant à l'Institut agricole de l'État, Gembloux.
Sano, T., étudiant en médecine à l'Université, Bruxelles.
Sas, Théodore, employé, Bruxelles.
Sauveur, Jules, secrétaire général du ministère de l'intérieur et de l'instruction publique, membre secrétaire de la Commission centrale de statistique, Bruxelles.
Scheurer-Kestner, sénateur, Paris.
Schiff, Hugo, professeur à l'Université, Florence.
Schloesing, membre de l'Institut, professeur au Conservatoire des arts et métiers, Paris.
Schmidt, Ernest, étudiant à l'Université de Liége.
Schmidt, Dr F.-W., Munich.
Schwarz, Hch., candidat en chimie, Munich.
Seeger, Ch., chef de division au ministère des affaires étrangères, Bruxelles.
Sentroul, Mlle, étudiante à l'École de pharmacie, Université de Bruxelles.
Serin, L., étudiant à l'Institut agricole de l'État, Gembloux.
Servais, Ar., chimiste au Laboratoire agricole de l'État, Gembloux.
Servais, Ph., Verviers.
Sherman, chimiste, Munich.
Simon, C., artiste peintre, Verviers.
Smithells, A., professeur au Yorkshire College, Leeds (Angleterre).
Smits, A., préparateur de chimie à l'Université, Utrecht (Hollande).
Société d'agriculture de Douai, Douai.
Société chimique de Paris, Paris.
Société néerlandaise de pharmacie, Utrecht.
Société des sciences du Hainaut, Mons.
Solvay, E , industriel, membre du Conseil d'administration de l'Université, Bruxelles.
Soubre, J., avocat, Verviers.
Soyer, général, Bruxelles.
Spring, W., professeur à l'Université, membre de l'Académie royale de Belgique, Liége.
Stahre, L , professeur à l'Université, Stockholm.
Stapper, Léon, membre de l'Association belge de photographie, Anvers.
Stas, Léon, avoué à la cour d'appel, Bruxelles.
Storms, Ulric, étudiant à l'Institut agricole de l'État à Gembloux, Anvers.
Stradling, Mlle, étudiante à l'École de pharmacie, Université de Bruxelles.
Stroobant, F., artiste peintre, Bruxelles.
Stroobant, P., astronome à l'Observatoire royal, Uccle.
Sturbelle, Raymond, étudiant à l'Institut agricole à Gembloux, Bruxelles.

Stuyvaert, E., étudiant à l'Institut agricole de l'État, Gembloux.
Stuyvaert, Charles, astronome-adjoint à l'Observatoire royal, Uccle.
Swaen, A., professeur à l'Université, Liége.
Swarts, Théodore, professeur à l'Université, Gand.
Swboda, H., candidat en chimie, Munich.

Taillard, P., pharmacien, Liége.
Tamines, étudiant à l'École de pharmacie, Université de Bruxelles.
Tart, J., professeur à l'école professionnelle, Verviers.
Tasté, J., industriel, échevin, Verviers.
Tells, Mlle, étudiante à l'École de pharmacie, Université de Bruxelles.
Terby, F., membre de l'Académie royale de Belgique, Louvain.
Terssen, E., lieutenant général, Bruxelles.
Theys, J., chimiste au laboratoire d'analyses de l'État, Anvers.
Thompson, Claude-M., professeur de chimie, University College, Cardiff (Angleterre).
Thomson, William (lord Kelvin), professeur à l'Université, membre de la « Royal Society », Glasgow (Angleterre).
Thiele, Ed., assistant à l'Université, Munich.
Thyes, E., chimiste au laboratoire d'analyses agricoles de l'État, Gand.
Tops, M., juge d'instruction, Louvain.
Tournay, Jules, colonel, Bruxelles.
Tournay-Detilleux, J., avocat à la Cour d'appel, Bruxelles.
Tourneur, professeur à l'école professionnelle, Verviers.
Trasenster, F., ingénieur, Liége.
Troost, membre de l'Institut, professeur à la Sorbonne, Paris.

Unger, Oskar, chimiste, Munich.
Uhlfelder, H., banquier, Munich.

van Alderwerelt, J., général major, Anvers.
van Aubel, Edm., chargé de cours à l'Université de Gand, Bruxelles.
Van Becelaere, Émile, commissaire de l'arrondissement de Bruxelles, Bruxelles.
Van Beneden, Édouard, professeur à l'Université, membre de l'Académie royale de Belgique, Liége.
Van Beneden, P.-J., professeur à l'Université de Louvain, membre de l'Académie royale de Belgique, Louvain.
van den Corput, Dr, membre de l'Académie royale de médecine de Belgique, président de la Commission médicale du Brabant, Bruxelles
Vanden Hove, procureur du roi, Louvain.
van der Beken, Ch., contrôleur des monnaies, Bruxelles.
Vanderghem, étudiant à l'Institut agricole de l'État, Gembloux.
van der Harst, Dr L.-J., professeur de chimie à l'École vétérinaire, Utrecht.
Vander Kelen, Léopold, bourgmestre de la ville de Louvain, Louvain.
van der Laan, R., étudiant en chimie à l'Université, Utrecht.
Vander Linden, membre du Conseil supérieur d'hygiène publique, Bruxelles.
van der Plaats, Dr J.-D., professeur de chimie à l'École vétérinaire, Utrecht.
Van der Rest, Eugène, professeur à l'Université, Bruxelles.
Vanderstraeten, F., Verviers.
Vandervelde, Émile, avocat à la Cour d'appel, Bruxelles.
van Embden, Dr F.-C.-E., pharmacien, Utrecht.
Van Engelen, A., professeur à l'Université, Bruxelles.
Van Ermengem, Dr, membre du Conseil supérieur d'hygiène publique, professeur à l'Université, Gand.
van Erp, H., Leyde (Hollande).
van Haarst, J.-W.-G., bibliothécaire de l'Université, Groningue (Hollande).
Van Hecke, Edmond, étudiant à l'Institut agricole de l'État à Gembloux, Schoore (Nieuport).
Van Hoegaerden, V., gouverneur de la Banque nationale, Bruxelles.
Van Hoof, étudiant à l'Institut agricole de l'État à Gembloux, Lierre.
Van Kerchove, chimiste au Laboratoire d'analyses agricoles de l'État, Gand.
Vanlair, C., professeur à l'Université de Liége,

membre de l'Académie royale de Belgique, Liége.
Van Lint, V., étudiant à l'Institut agricole de l'État, Gembloux.
Van Neuss, secrétaire général du ministère des finances, Bruxelles.
Van Oirbeeck, professeur à l'Athénée royal, Verviers.
van Riemsdyk, A.-D., président de la Commission des monnaies, Utrecht.
van t'Hoff, J.-H., professeur à l'Université, Amsterdam.
Van Wymeersch, E., employé, Bruxelles.
Vautier, Th., professeur à la Faculté des sciences, Lyon.
Védy, L., étudiant en médecine à l'Université, Bruxelles.
Vergote, A., gouverneur de la province du Brabant, président du Conseil supérieur d'hygiène publique, Bruxelles.
Verhaeghe de Naeyer, L., ministre de Belgique à Lisbonne.
Verlinde, étudiant à l'Institut agricole de l'État, Gembloux.
Verstraeten, Th., ingénieur, Bruxelles.
Vignon, Léo, maître de conférences à la Faculté des sciences, Lyon.
Villiger, chimiste, Munich.
Vincent, E., assistant à l'Observatoire royal, Uccle.
Vincent, J., météorologiste à l'Observatoire royal, Uccle.
Viollette, C., professeur de chimie industrielle et doyen honoraire de la Faculté des sciences, Lille.
Vleminckx, Dr V., membre secrétaire du Conseil supérieur d'hygiène publique, Bruxelles.
von Baeyer, A., professeur à l'Université, Munich.
von Buchka, K., professeur à l'Université, Göttingue.
von der Linde, H., candidat en chimie, Munich.
von Hagen, A., employé, Verviers.
von Hirsch, Carl, candidat en chimie, Munich.
von Pettenkofer, Dr M., professeur à l'Université, président de l'Académie des Sciences, Munich.
von Voit, Dr Carl, professeur à l'Université, Munich.
Voukoloff, chimiste, Saint-Pétersbourg.
Waffelaert, major commandant du Génie, Namur.
Walravens, Henri, météorologiste-assistant à l'Observatoire royal, Uccle.
Warnant, Charles, greffier du Sénat, Bruxelles.
Warsage, Fl., directeur du Laboratoire d'analyses de l'État, Mons.
Wauters, J., chimiste, Bruxelles.
Wauwermans, H., lieutenant général, Anvers.
Weber, L., vice-gouverneur de la Banque nationale, Bruxelles.
Wedekind, chimiste, Munich.
Weissenbruch, ingénieur, Bruxelles.
Werner, Dr Alfred, professeur à l'École polytechnique, Zurich.
Wernke, Liége.
Wéry, A , étudiant à l'Institut agricole de l'État, Gembloux.
Wiedemann, professeur à l'Université, Erlangen.
Wiener, Ed., Bruxelles.
Wiener, Sam, avocat à la Cour d'appel, Bruxelles.
Willame, G., étudiant à l'Université de Liége.
Willems, capitaine adjoint au commandant du Génie, Bruxelles.
Willems, Maurice, étudiant en médecine à l'Université, Bruxelles.
Williams, W.-Carleton, professeur au « Firth College », Sheffield (Angleterre).
Willstätter, chimiste, Munich.
Wilm, chimiste, Lille.
Winssinger, C., ingénieur, Bruxelles.
Wittmann, V.-H., professeur à l'Athénée royal, Verviers.
Wurth, J., étudiant à l'Institut agricole de l'État, Gembloux.
Wybauw, étudiant en médecine à l'Université, Bruxelles.
Wyrouboff, chimiste, Paris.

Young, Sydney, professeur au University College, Bristol (Angleterre).

Zalewski, B., étudiant à l'Institut agricole de l'État, Gembloux.
Zickwolff, Émile, professeur, Verviers.
Zunz, Charles, industriel, Bruxelles.
Zurstrassen, Ed., industriel, Verviers.
Zurstrassen, L., ingénieur, industriel, Verviers.
Zwarikin, chimiste, Saint-Pétersbourg.

TABLE DES MATIÈRES

Portrait de J. Stas, d'après une photographie exécutée en 1890 . . . . Frontispice.

De l'argent 1

Recherches chimiques et études spectroscopiques sur différents corps simples . 202

Du rapport proportionnel entre l'argent et le chlorure de potassium 453

Liste des souscripteurs 541

BINDING SECT. MAY 23 1978

PLEASE DO NOT REMOVE
CARDS OR SLIPS FROM THIS POCKET

UNIVERSITY OF TORONTO LIBRARY

QD
3
S8
t.3

Stas, Jean Servais
OEuvres complètes

Physical &
Applied Sci.

91